

Ueber die amtliche Prüfung von Thermometern.

Von

H. F. Wiebe,

Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Das Quecksilberthermometer gehört zu den unentbehrlichsten Hilfsmitteln des Chemikers, auch ist es das handlichste Instrument zur Messung der Temperatur und unter bestimmten Voraussetzungen einer weitgehenden Anwendung, von -30 bis $+450^{\circ}$, fähig. Wie wichtig ferner das Quecksilberthermometer dem Physiker, Meteorologen, dem Techniker, ja vielen Gewerbetreibenden ist, braucht hier nicht besonders hervorgehoben zu werden; es kann füglich behauptet werden, dass unter allen Instrumenten, welche in der Wissenschaft und Praxis Verwendung finden, das Quecksilberthermometer am verbreitetsten ist. Demgemäss besteht auch ein ausgedehntes Bedürfniss nach gut bestimmten und controlirten Instrumenten dieser Art. Um demselben bis zu einem gewissen Grade abzuhelpen, übernahm im Jahre 1885 die Kaiserliche Normal-Aichungs-Commission die amtliche Prüfung von Quecksilberthermometern in grösserem Umfange. Diese Befugniss wurde zwei Jahre später der neu in's Leben getretenen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Abtheilung II, übertragen. Zwar hatte schon vor 1885 die Normal-Aichungs-Commission in beschränktem Umfange und ausserdem besonders auch die Kaiserliche Seewarte in Hamburg, sowie die Sternwarte zu Jena und das physikalische Institut der Universität daselbst in ausgedehnterem Maassstabe Thermometerprüfungen übernommen, allein dieselben erstreckten sich zunächst nur auf bestimmte Arten von Thermometern und kamen für chemische Thermometer noch nicht in Frage.

Auch hat die Prüfung von Thermometern für höhere Temperaturen erst seit Einführung des von dem glastechnischen Laboratorium (Schott u. Gen.) in Jena hergestellten Normalthermometer-Glases erheblich an

Bedeutung gewonnen. Durch die nunmehr fast allgemein gewordene Verwendung dieses Glases bei der Herstellung besserer Thermometer ist es erst möglich geworden, eine bestimmte Unveränderlichkeit der thermometrischen Angaben auf Jahre hinaus zu gewährleisten. Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass an der Erreichung dieses Zustandes die umfangreichen Arbeiten von Rudolf Weber erheblichen Antheil haben, indem zuerst von ihm auf die Beziehungen der chemischen Zusammensetzung des Glases zur thermischen Nachwirkung hingewiesen worden ist. Das auf Weber's Veranlassung von Greiner & Friedrichs in Stützerbach hergestellte Thermometerglas zeigt zwar ebenfalls ein gutes Verhalten, steht jedoch dem Jenaer Glase nach.

Die Veränderungen, welche die thermometrischen Angaben erleiden können, sind zweifacher Art, einmal dauernder und zweitens vorübergehender Natur. Die ersteren, welche besonders bei neuen Thermometern, sowie nach stärkeren, andauernden Erhitzungen hervortreten, documentiren sich in einer Erhebung der thermometrischen Angaben und werden als Anstieg bezeichnet. Die Veränderungen der anderen Art treten nach kürzeren Erwärmungen als eine zeitweilige Erniedrigung (Depression*) der Angaben hervor. Beide Arten der Veränderungen werden in der Regel am Eispunkt des Thermometers gemessen, und man spricht daher vom Anstieg und von der Depression des Eispunktes.

Es sind seitens der Normal-Aichungs-Commission und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, sowie auch von anderer Seite umfangreiche Untersuchungen mit Thermometern aus den verschiedensten Glassorten nach beiden Richtungen hin angestellt worden. Hieraus hat sich ergeben, dass von allen untersuchten Gläsern das von Schott und Genossen in Jena hergestellte Thermometerglas sich am günstigsten verhält. So beträgt die Depression des Eispunktes nach Erwärmungen auf 100° bei Thermometern aus Jenaer Glas nur $0,06^{\circ}$, während sie bei Thermometern aus dem gewöhnlichen Thüringer Glas auf $0,6^{\circ}$ und darüber steigt. Auch die dauernden Veränderungen, welche bei neuen Thermometern beobachtet werden, sind, wie dies neuerdings noch von Allihn**) dargethan worden ist, für Thermometer aus Jenaer Glas äusserst gering. Sie betragen nach Allihn für 4 Jahre durch-

*) Rudolf Weber bezeichnet irrthümlich die Veränderungen der ersteren Art ebenfalls als Depressionen, obwohl sie in einem Ansteigen der Angaben bestehen.

**) Diese Zeitschrift 29, 382.

schnittlich nur $0,04^{\circ}$, während bei Thermometern aus Thüringer Glas für denselben Zeitraum von mir ein Anstieg von $0,43^{\circ}$ beobachtet worden ist. *) Endlich sind auch die Veränderungen, welche die thermometrischen Angaben nach andauernden Erhitzungen in höheren Temperaturen erleiden, bei den Thermometern aus Jenaer Glas nur 2 bis 3 mal so klein, wie bei denjenigen aus gewöhnlichem Glase. **)

Durch diese Ueberlegenheit des Jenaer Glases über die früher gebräuchlichen Thermometergläser war es erst möglich, für die bei der Prüfung der Thermometer ermittelten Ergebnisse eine dauernde Bürgschaft zu übernehmen, auch hat die Verwendung eines als gut erprobten Glases den grossen Vorzug, dass die einmal für diese Glassorte ermittelten thermometrischen Constanten allgemein angewendet werden können. Demgemäss sind auch neuerdings seitens der Reichsanstalt umfangreiche Vergleichen der Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas mit dem Luftthermometer ausgeführt worden ***), deren Ergebnisse bei der Aufstellung der Correctionstafel eines Normalthermometers aus Jenaer Glas benutzt werden können.

Die Prüfung eines Thermometers geschieht entweder durch Vergleichung mit einem Normalthermometer oder durch Kalibrirung und Berücksichtigung der thermometrischen Constanten. Die letztere Art der Prüfung ist meistens die mühevollere, jedoch für Normalthermometer unerlässlich, aber auch die Vergleichung von Thermometern erfordert, besonders wenn sie sich auf sehr tiefe oder auf Temperaturen über 50° erstreckt, besondere Mühewaltungen. Bei Prüfungen zwischen 0 und 50° bedient man sich am besten eines Wasserbades. Der in der Reichsanstalt benutzte Thermometervergleichungsapparat besteht aus einem grossen metallenen Cylinder mit Glasaufsatz, durch welchen hindurch die Ablesung der Thermometer geschieht. Der Apparat ist mit Wasser gefüllt, welches durch einen von aussen drehbaren, mit Flügeln versehenen Einsatz, der zugleich als Träger für die zu vergleichenden Thermometer dient, in Bewegung gesetzt werden kann, um eine gleichmässige Temperatur in dem Wasserbad zu erzielen. Den Cylinder umgibt ein zweiter, in welchen Dampf einströmt, wodurch eine allmähliche Temperaturerhöhung bewirkt werden kann.

*) Berichte der Königl. Akademie zu Berlin 44, 1023.

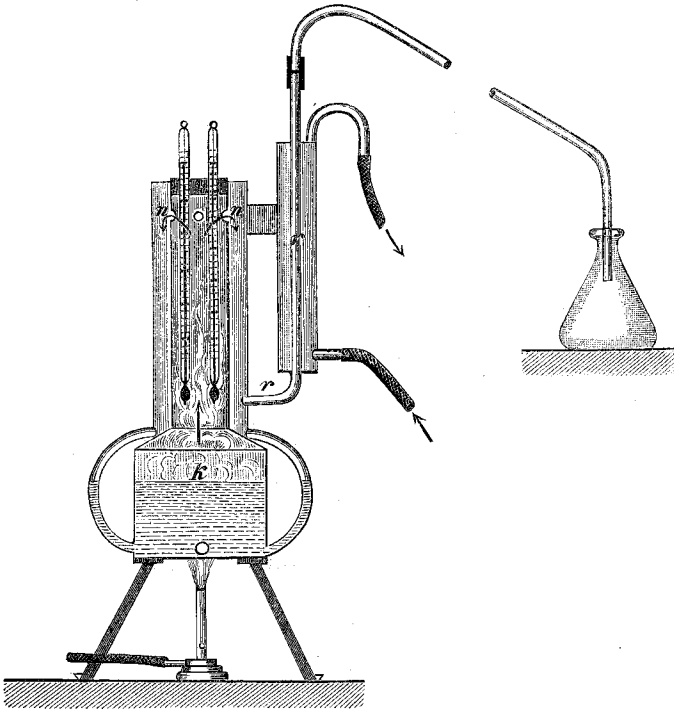
**) Allihn, l. c. S. 386 und Wiebe, Zeitschrift für Instrumentenkunde 1888, S. 378.

***) Zeitschrift für Instrumentenkunde 1890, S. 16 ff. und S. 233 ff.

Ueber 50° sind Wasserbäder nicht mehr gut verwendbar, es werden dann vielmehr Dampfbäder in geeigneten Apparaten benutzt. Eine zweckmässige Form für einen derartigen Siedeapparat ist in Fig. 1 abgebildet.

In dem Kessel *k* wird eine Flüssigkeit mit constantem Siedepunkt zum Sieden gebracht, die Dämpfe steigen in dem inneren Cylinder in

Fig. 1.



die Höhe, gehen durch die Oeffnungen *n* in den äusseren Cylinder und stehen hier durch das Rückflussrohr *r* mit der Atmosphäre in Verbindung; *r* ist von einem Kühler umgeben, wodurch eine nahezu vollständige Condensation des Dampfes bewirkt wird. Die condensirte Flüssigkeit fliesst durch die seitlichen Arme wieder in den Kessel *k* zurück. Zur grösseren Vorsicht ist an *r* noch ein Glasrohr angesetzt, welches in eine Vorlage führt. Mittelst dieses Apparates kann man unter Verwendung geeigneter Flüssigkeiten stundenlang nahezu

constante Temperaturen erhalten. Als besonders brauchbar haben sich die in folgender Tafel mit ihren Siedepunkten angegebenen Flüssigkeiten, die sämtlich von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen sind, bewährt. Die aufgeführten Alkoholgemische wurden aus reinen Alkoholen hergestellt. Die Siedepunkte beziehen sich auf einen Druck von 760 mm und sind auf 0,1⁰ abgerundet. Dieselben wurden in der Regel bei einem etwas anderen Druck beobachtet, aber, da über die in Frage kommenden Beträge zur Reduction der Angaben auf 760 mm meistens nichts Sicheres bekannt war, mit dem für Wasserdampf gültigen Reductionsfactor (0,037⁰ für 1 mm) umgerechnet.

Substanz	Siedepunkt Grade C.	Substanz	Siedepunkt Grade C.
Chloroform	60,6	Paraldehyd	124,6
Methylalkohol	64,5	Amylalkohol	129,8
Methyl-, Aethylalkohol 1:1	69,8	Xylol	139,4
Methyl-, Aethylalkohol 3:7	72,4	Amylacetat	140,0
Aethylalkohol	78,1	Bromoform	148,9
Aethyl-, Propylalkohol 16:3	79,8	Terpentin	etwa 160
Benzol	79,9	Anilin	184,3
Aethyl-, Propylalkohol 7:4	82,2	Dimethylanilin	194,0
Isobutylbromid	87,4	Methylbenzoat	199,3
Aethyl-, Propylalkohol 1:8	91,5	Toluidin	199,5
Propylalkohol	96,0	Aethylbenzoat	212,3
Wasser	100,0	Chinolin	235,9
Isobutylalkohol	105,7	Amylbenzoat	259,5
Toluol	109,4	Glycerin	290,1
Isobutylacetat	114,1	Diphenylamin	301,9

Nicht alle aufgeführten Flüssigkeiten haben vollständig constante Siedetemperaturen angegeben; einige zeigten in Folge von geringen Verunreinigungen kleine Schwankungen, andere wieder liessen in Folge eintretender Zersetzung beim Sieden ein fortdauernd schwaches Steigen oder Sinken der Temperatur erkennen, aber in allen Fällen ist bei richtiger Regulirung der Heizung und Kühlung eine genügende Constanz zu erreichen, um ausgedehnte Vergleichsreihen der Thermometer auszuführen.

Durch die vorstehende Siedepunktsreihe ist zwar eine grosse Anzahl von Vergleichspunkten zwischen 50 und 300⁰ gegeben, aber theils

sind die Flüssigkeiten etwas kostspielig, theils bleiben sie auch nach mehrfachem Gebrauch für die vorliegenden Zwecke nicht mehr recht verwendbar, so dass seitens der Reichsanstalt noch auf ein anderes Mittel zur Herstellung constanter Bäder von beliebiger Temperatur Bedacht genommen werden musste. Ein solches bot sich in der Benutzung der Siedepunkte bei vermindertem Druck. Der hierzu gebrauchte Apparat wird demnächst in der Zeitschrift für Instrumentenkunde nebst den damit ausgeführten Versuchen ausführlich beschrieben werden, und ich begnüge mich daher, hier nur anzudeuten, dass es gelungen ist, mittelst einiger weniger Flüssigkeiten, die nur geringe oder gar keine Neigung zum Zersetzen zeigen, vorläufig zwischen 50 und 140° jeden beliebigen Temperaturpunkt zur Vergleichung von Thermometern zu erhalten.

Die Prüfung der Thermometer kann, wie erwähnt, noch auf dem Wege der Kalibrirung geschehen. Es ist hier nicht der Ort, über die dabei anzuwendenden Methoden Ausführlicheres mitzuthellen; man findet dieselben in den Travaux et Memoires du Bureau international des poids et mesures beschrieben. Ich will nur kurz erwähnen, dass es sich empfiehlt, durch eine vollständige Kalibrirung einige Hauptpunkte festzulegen und dann durch eine Hilfskalibrirung mit kleinen Fäden die Zwischenpunkte zu bestimmen. Man hat darauf den Fundamentalabstand, das heisst den Abstand des corrigirten Siedepunktes von dem fundamentalen (für 100° deprimirten) Eispunkt, zu ermitteln. Die Lage des Eispunktes nach Erwärmung auf t Grad ergibt sich für Thermometer aus Jenaer Glas nach der von A. Böttcher gegebenen Formel*)

$$E_t = E_{100} + 0,00055(100 - t) + 0,0000008(100 - t)^2.$$

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich dann die Correction für die vom Quecksilberthermometer angegebene Temperatur t nach dem Ausdruck:

$$\text{Correction} = K_t + \frac{S - E_{100}}{100} t - E_t,$$

worin K_t den Kaliberfehler bei t , S den corrigirten Siedepunkt, E_{100} den fundamentalen und E_t den zu t gehörigen Eispunkt bedeuten.

Schliesslich sind noch, um wahre Temperaturen zu erhalten, die Reductionen auf Luftthermometer in Rechnung zu ziehen. Dieselben berechnen sich aus den bereits erwähnten, seitens der Reichsanstalt unter Benutzung der oben beschriebenen Apparate, angestellten umfangreichen

*) A. Böttcher, Zeitschrift für Instrumentenkunde 1888, S. 410.

Vergleichungen der Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas mit dem Luftthermometer nach folgender Formel:

$$\delta = -0,0000280(100-t)t - 0,000000299(100-t)^2t,$$

worin t die Temperatur des Quecksilberthermometers und δ seine Abweichung vom Luftthermometer bedeuten. Der besseren Uebersicht wegen seien hier die Werthe dieser Formel von 20 zu 20^o gegeben:

t ° C.	δ ° C.	t ° C.	δ ° C.
0	0,00	160	+ 0,10
20	- 0,08	180	+ 0,06
40	- 0,11	200	- 0,04
60	- 0,10	220	- 0,21
80	- 0,05	240	- 0,46
100	0,00	260	- 0,82
120	+ 0,05	280	- 1,30
140	+ 0,09	300	- 1,91

Nach den hier entwickelten Grundsätzen sind die Correctionen der Normalthermometer der Reichsanstalt festgestellt worden und werden auch häufig diejenigen der zur Prüfung eingehenden Instrumente bestimmt. Natürlich lässt sich die Bestimmung des Fundamentalabstandes nur bei Thermometern mit vollständiger Scala ausführen; wo dieselbe, wie bei vielen chemischen Thermometern, erst bei 100^o oder höher beginnt, müssen die Fehler der Instrumente durch Vergleichung mit Normalthermometern ermittelt werden.

Es muss noch erwähnt werden, dass die von der Reichsanstalt in den beigegebenen Prüfungsbescheinigungen angegebenen Fehler stets auf ganz eintauchenden Quecksilberfaden bezogen sind, während beim Gebrauch der Thermometer meistens ein mehr oder weniger grosser Theil des Quecksilberfadens aus dem Temperaturbade hervorragt. Für Thermometer aus Jenaer Glas hat neuerdings Rimbach*) in ausführlicher Weise die Correctionen für den herausragenden Faden ermittelt, die sehr nahe mit den von der Reichsanstalt angewandten übereinstimmen.

Ferner ist noch hervorzuheben, dass eine Prüfung von Thermometern, die in Temperaturen über 100^o gebraucht werden, nur dann stattfindet, wenn die Instrumente einer vorgängigen andauernden Erhitzung auf hohe Temperaturen ausgesetzt waren. Es wird hierdurch bezweckt, etwa nach-

*) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1890, S. 153 ff.

träglich eintretende Aenderungen beim Gebrauch in hohen Temperaturen bis auf unerhebliche Grenzen einzuschränken. Wird diese Vorichtsmaassregel nicht angewendet, so können selbst bei Thermometern aus Jenaer Glas Fehler von mehreren Graden entstehen. Seit dem Bestehen der Reichsanstalt sind bereits über 1200 chemische Thermometer theils mit Scalen bis zu 300° geprüft worden.

Wenngleich auch Thermometer dieser Art für den Chemiker wohl stets die grösste Wichtigkeit behaupten werden, so ist doch noch zu bemerken, dass auch in vereinzeltten Fällen seitens der Reichsanstalt Prüfungen einerseits bis zu -78° abwärts und andererseits bis zu $+450^{\circ}$ aufwärts stattgefunden haben. Bei Prüfungen unter Null bis -33° bedient man sich der Gefrierpunkte gesättigter Salzlösungen (besonders der Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcalcium). Für tiefere Temperaturen, die bei Prüfung von Alkoholthermometern vorkommen, benutzt man als Temperaturbad ein Gemenge von fester Kohlensäure mit verschiedenen Alkoholwassergemischen, welche einen syrupartigen Brei bilden und in geeigneten Gefässen bei vorhandenem Ueberschuss von fester Kohlensäure hinreichend lange constante Temperaturen geben, um Thermometervergleichen auszuführen. Die feste Kohlensäure siedet nach den Versuchen der Reichsanstalt unter Atmosphärendruck bei $-78,8^{\circ}$. Ein Gemisch von fester Kohlensäure mit 85,5 procentigem Spiritus gibt eine constante Temperatur von -68° , ein solches mit 73 procentigem Spiritus eine Temperatur von -53° u. s. w.

Bei Thermometerprüfungen in Temperaturen über 300° werden Bäder von geschmolzenem Salpeter benutzt; am besten nimmt man dazu ein Gemenge von Kali- und Natronsalpeter zu gleichen Theilen. Dasselbe ist ziemlich leichtflüssig, schmilzt bei etwa 230° und lässt sich nach dem Erkalten leicht aus dem Gefässe wieder entfernen, da es sich stark zusammenzieht und als ein einziger Block aus demselben herausgenommen werden kann. Um hier möglichst constante Temperaturen zu erhalten, muss man bei untergesetzter Flamme beständig rühren und die Ausstrahlung der Hitze durch Asbestschirme möglichst vermeiden.

Nach neueren Untersuchungen der Reichsanstalt lassen sich Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas, welche oberhalb des Quecksilbers mit Stickstoff gefüllt sind, nach vorgängiger andauernder Erhitzung auf etwa 480° gut zu Temperaturmessungen bis 450° verwenden.*)

*) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1890, S. 208.

Wenn in Vorstehendem ein ungefähres Bild von der Art und dem Umfange der amtlichen Thermometerprüfungen gegeben ist, so wird man einerseits daraus entnehmen können, mit wie vielen Schwierigkeiten und Umständen diese anscheinend so einfachen Arbeiten oft verknüpft sind, andererseits aber auch wohl den Werth ermessen, welchen die Einführung der Prüfungen für Wissenschaft und Technik hat. Wenn diese Erkenntniss in weitere Kreise dringt, so steht zu hoffen, dass allmählich die Schäden verschwinden werden, die der Wissenschaft und Technik aus der Benutzung uncontrolirter Thermometer erwachsen.

Charlottenburg, im October 1890.

Quantitative Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde bei Gegenwart von Phosphorsäure nach den neuesten Ermittlungen.

Von

Dr. von Gruber.

Die Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde bei Gegenwart von Phosphorsäure, welche man im technischen Leben als die Bestimmung der Sesquioxyde in Phosphaten bezeichnet, hat für die Praxis, das heisst für die Verarbeitung der Phosphate, für die Superphosphatfabrikation, den höchsten Werth, da durch sie allein eigentlich die Verarbeitungsresultate sich vorherbestimmen lassen, also auch der Werth der betreffenden Handelswaare festgestellt werden kann. Selbst die bei der Verarbeitung in Aufschluss gebrachte Phosphorsäure geht nach Maassgabe des Gehaltes an Eisenoxyd und Thonerde in der Waare zurück, das heisst sie wird wieder unlöslich.

Dies Factum steht fest, wenn auch der Vorgang des Zurückgehens selbst leider noch immer zu den unaufgeklärten gehört. Ich vermuthe, dass das lebhafte Anziehziehen von Wasser seitens des gebildeten Gypses, wenn dieser aus dem präcipitirten in den krystallinischen Zustand übergeht, den als Hydraten vorhandenen phosphorsauren Sesquioxyden ihr Constitutionswasser nimmt und hierdurch dieselben in eine unlösliche Modification überführt; wenigstens weisen einige in dieser Richtung gemachte Versuche auf die gegebene Erklärung hin.

Den Vorgang des Zurückgehens der Superphosphate zu erklären, soll aber nicht der Zweck dieser Zeilen sein, sondern, wie oben an-