

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber Thermometer und Temperaturmessungen. In dieser Zeitschrift **20**, 539; **22**, 67; **23**, 522 und **24**, 572 habe ich über die Arbeiten von Crafts, Pernet, Thiesen, Weber und Wiebe bezüglich der Nullpunktsänderungen der Thermometer, respective der Abhängigkeit dieser Aenderungen von der Zusammensetzung des angewandten Glases, berichtet und speciell an der letztcitirten Stelle angegeben, dass die Studien von Wiebe, Abbe und Schott in Uebereinstimmung mit denen von Weber ergeben haben, dass die Nullpunktsdepressionen reiner Natron-, respective reiner Kaligläser gegenüber den beide Alkalien enthaltenden sehr gering sind.

Auf Grund dieser Erfahrungen bringt das »glastechnische Laboratorium« in Jena, dessen Leiter Dr. O. Schott ist, seit jener Zeit ein »Jenaer Normalglas« in den Handel, welches nur ganz unbedeutende, zu vernachlässigende thermische Nachwirkungen zeigt, und welches von allen Fabrikanten feinerer Thermometer zur Herstellung solcher Instrumente mit constantem Nullpunkte benutzt wird.*)

H. F. Wiebe**) hat nun einen ausführlicheren Bericht über die zur Herstellung des Normalglases führenden Versuche publicirt, aus dem ich nachstehend die allgemein interessanten Daten der Abhängigkeit der Nullpunktsdepression von der chemischen Zusammensetzung mittheilen will.

*) Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin C., Rosenthaler Strasse 40, bringt derartige aus Jenaer Normalglas gefertigte Thermometer zu chemischem Gebrauch in den Handel, welche von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission auf ihre Richtigkeit geprüft sind. (Circular der Firma.)

Die amtliche Prüfung von Thermometern ist vor kurzem von der Normal-Aichungs-Commission auf die technische Abtheilung der physikalisch-technischen Reichsanstalt übergegangen. Einige Angaben über die Art dieser Prüfungen sind von dieser Anstalt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde **8**, 27 publicirt worden. Ich verfehle nicht hier auf dieselben aufmerksam zu machen.

) Zeitschrift für Instrumentenkunde **6, 167.

Es wurden zunächst 7 der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission gehörende Thermometer untersucht und das Glas derselben analysirt. Nachstehende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate:

Bezeichnung des Thermometers	Jahr der Anfertigung	Depression für 100°*)	Verhältniss der Alkalien	
			$\frac{\text{Natron}}{\text{Kali}}$	$\frac{\text{Kali}}{\text{Natron}}$
Humbold No. 2 . .	vor 1835	0,06°	0,04	—
J. G. Greiner F ₁ . .	1848	0,15°	0,08	—
J. G. Greiner F ₂ . .	1856	0,38°	0,22	—
J. G. Greiner F ₃ . .	1872	0,38°	—	0,21
Ch. F. Geissler No 13	1875	0,40°	—	0,26
G. A. Schultze No. 3	1875	0,44°	—	0,24
Rapp's Nachfolger F ₄	1878	0,65°	—	0,83

Um den hieraus hervorgehenden Einfluss der Zusammensetzung experimentell weiter festzustellen, wurden die in nachstehender Tabelle mit ihrer Depression für 100° aufgeführten Gläser im glastechnischen Laboratorium in Jena hergestellt, daraus Thermometer gefertigt und diese von Wiebe geprüft.

Bezeichnung des Glases	Zusammensetzung					Depression für 100°
	Kiesel- säure	Natron	Kali	Kalk	Thonerde	
IV.	70	—	13,5	16,5	—	0,08°
VIII.	70	15	—	15	—	0,08°
XXII.	66	14	14	6	—	1,05°
XXXI.	66	11,1	16,9	6	—	1,03°
XVII. III.	69	15	10,5	—	5	1,06°
XX. III.	70	7,5	7,5	15	—	0,17°

Durch vielfache weitergehende Versuche unter Hinzunahme von noch anderen Elementen gelang es schliesslich, 3 Glassorten mit nur ganz verschwindend kleiner thermischer Nachwirkung aufzufinden; nachstehende Tabelle zeigt ihre Zusammensetzung und die Depressionsconstante von daraus gefertigten Thermometern.

*) Depression für 100°, respective Depressionsconstante, nennt Wiebe die Erniedrigung des „Eispunktes nach längerer Ruhe“ durch etwa einstündiges Erhitzen auf den Siedepunkt des Wassers.

Glas	Zusammensetzung							Depression für 100°
	Kiesel- säure	Natron	Kali	Zink- oxyd	Kalk	Thon- erde	Bor- säure	
XIV. III.	69	14	—	7	7	1	2	0,05°
XVI. III.	67,5	14	—	7	7	2,5	2	0,05°
XVIII. III.	52	—	9	30	—	—	9	0,05°

No. XVI^{III} ist das oben genannte Jenaer Thermometernormalglas. Es wurde von den 3 thermisch gleich guten diese Sorte deshalb gewählt, weil sie sich am leichtesten bearbeiten lässt.

Im Vergleich zu dem in England meist gebräuchlichen Krystallglas, mit einer Depressionsconstanten von etwas über 0,2°, zeichnet sich das Jenaer Normalglas nicht nur durch die an sich viel geringere Depression, sondern auch dadurch aus, dass der Nullpunkt bei letzterem schon nach einer Ruhe von wenigen Tagen, bei ersteren erst nach einigen Monaten wieder seine alte Stelle einnimmt.

Das früher in Frankreich gebrauchte (also von Regnault etc. angewandte) Thermometerglas war ähnlicher Art wie das englische Krystallglas. Neuerdings wird von Tonnellon in Paris ein ziemlich reines (dem gewöhnlichen Fensterglase nahestehendes) Natronglas zu Thermometern verwandt, deren Depressionsconstante im Durchschnitt 0,08° beträgt, also immerhin noch dem Jenaer Glas gegenüber ziemlich beträchtlich ist.

Thermometrische Untersuchungen, die Ch. Ed. Guillaume*) ausgeführt hat und welche sich auch auf die Nullpunktsdepression, sowie ihren Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung des Glases beziehen, kann ich hier nur erwähnen.

Dasselbe gilt von zwei Abhandlungen von S. U. Pickering**) über den Einfluss des Druckes auf die Aenderungen der Form der Thermometergefäße, welche von wesentlich physikalischem Interesse sind.

Andrew Haddow***) schlägt, namentlich auch für Thermometer zum technischen Gebrauch, zur Betriebscontrole etc. vor, den durch die mit dem Alter eintretende Nullpunktserhöhung verursachten Fehler der

*) Trav. et Mém. du Bureau intern. des Poids et Mesures 5, 1; durch Beibl. zu den Annalen der Physik und Chemie 11, 322.

**) Philosoph. Mag. [5.] 23, 401 und 406; durch Beibl. zu den Annalen der Physik und Chemie 11, 688.

***) Journal of the society of chemical industry 6, 130.

Thermometer dadurch zu beseitigen, dass man die Scala mittelst einer Schraube beweglich, aber doch dem Rohre gegenüber feststellbar macht und von Zeit zu Zeit das Thermometer mit einem normalen vergleicht. Findet sich eine Abweichung, so stellt man die Scala mit der des Normalinstrumentes gleich.

H. F. Wiebe†) hat bei Gelegenheit seiner oben erwähnten Untersuchungen beobachtet, dass bei Thermometern mit Papierscalen durch die hygroskopischen Eigenschaften des Papiers Fehler entstehen können. Ist das Papier nämlich ursprünglich in einem gewissen Feuchtigkeitszustand in das Thermometer eingeführt worden, so gibt es beim Erhitzen auf 100° alles und bei etwas niedrigeren Temperaturen einen Theil seines Wassers ab. Da nun mit dem Feuchtigkeitsgehalte des Papiers auch seine Länge zunimmt, so wird beim Erhitzen eines derartigen Thermometers eine Verkürzung der Scala eintreten, die in den von Wiebe beobachteten Fällen beim Erhitzen auf 100° $\frac{1}{4}$ — $\frac{2}{3}$ % der Gesamtlänge betrug.

Durch andauerndes Erhitzen des Thermometers sammt Scala auf die höchste zu messende Temperatur lässt sich vor dem Zuschmelzen des äusseren Rohres das Papier so weit austrocknen, dass der Fehler auf ein Minimum reducirt, respective ganz eliminirt wird.

Der Verfasser sieht in der von ihm aufgefundenen Fehlerquelle die mögliche Ursache für die Widersprüche, welche die älteren Beobachtungen über Nullpunktänderungen der Thermometer aufweisen.

Zur Messung hoher Temperaturen benutzt James Murrie*) Quecksilberthermometer, in denen das Quecksilber unter Druck steht und dadurch flüssig erhalten bleibt.

Wie man schon bisher durch Stickstofffüllung die gewöhnlichen Thermometer für Temperaturen bis etwa 400° verwendbar gemacht hat, so bewirkt Murrie dadurch, dass er das Thermometerrohr mit einem Gefäss verbindet, welches mit einer leicht flüchtigen Flüssigkeit zum Theil gefüllt ist, die Anwendbarkeit der Quecksilberthermometer für Temperaturen bis zu etwa 2000° . Steigt die Temperatur, welcher das Quecksilbergefäss ausgesetzt ist, so verstärkt sich mit seiner Ausdehnung der Druck, so dass das Quecksilber flüssig erhalten bleibt. Derjenige Theil des Apparates, in welchem sich die Berührungsstelle zwischen Queck-

*) Zeitschrift für Instrumentenkunde 5, 304.

**) Journal of the society of chemical industry 4, 45, 189 und 655.

silber und der anderen Flüssigkeit befindet, ist aus starkem Glas, die übrigen Theile sind aus Metall hergestellt. Hinsichtlich aller näheren Einzelheiten muss ich auf die Originalpublicationen verweisen.

Luftthermometerconstructions sind neuerdings ebenfalls wieder einige angegeben worden.

George Beilby*) und ebenso E. H. Keiser**) bestimmen bei Atmosphärendruck die Quantität Luft, welche aus dem eigentlichen Thermometergefäss ausgetrieben wird und schliessen aus der Menge derselben auf die Temperatur des letzteren. Keiser bestimmt dabei die Temperatur der äusseren Luft jedesmal, während Beilby zur Verminderung, respective Vereinfachung, jeder Einzelberechnung das ausgetriebene Luftquantum für dasselbe Instrument immer bei derselben Temperatur misst. F. Hurter***) bespricht in einem Vortrag die zur praktischen Verwendung bestimmten Luftpyrometer von Heisch und Folkard, die aus einem mit verdünnter Luft gefüllten Gefässe bestehen, welches durch ein horizontales Rohr mit einem Heberbarometer verbunden ist. Der Stand des Quecksilbers gibt den Druck und damit die Temperatur der Luft in dem Gefässe an. †) Um Rechnungen zu ersparen, werden die Apparate nach einem Normalinstrument graduirt, so dass direct die Temperatur abgelesen werden kann. Dieses Normalinstrument ist ein Luftthermometer mit constantem Volumen, bei dem nur die Druckzunahme gemessen wird. Das Thermometergefäss ist hierbei durch ein horizontales, stets auf eine bestimmte Strecke hin mit Quecksilber erfülltes Rohr mit dem Manometer verbunden und der ganze Apparat ist um dieses horizontale Rohr drehbar. Dadurch ist es leicht, ohne Quecksilber in das Manometer nachgiessen zu müssen, einen verschieden hohen Druck in demselben herzustellen, je nachdem man dasselbe mehr oder weniger gegen die verticale Stellung neigt. Mit Hülfe eines vertical stehenden Maassstabes lässt sich dann leicht der in jeder Lage ausgeübte Quecksilberdruck messen, da er so gross sein muss, wie der einer verticalen Quecksilbersäule von gleicher Entfernung des oberen Niveaus über der horizontalen Grundfläche des Instruments.

*) Journal of the society of chemical industry 4, 40

**) American. chem. Journal 9, 296.

***) Journal of the society of chemical industry 5, 634.

†) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift 20, 544 und 22, 545 Der wesentlichste Unterschied des oben beschriebenen Instruments besteht in der Anwendung verdünnter Luft im Thermometergefäss, wodurch die Scala nicht so lang zu sein braucht.

Ein Luft-Thermometer und -Barometer, welches A. Steinhäuser*) construiert hat, besteht aus einem Thermometerrohr von gewöhnlicher Form, in welchem ein Luftquantum durch einen nicht zu kurzen Quecksilberfaden abgesperrt ist, der — je nach der Neigung, die man dem Rohre gibt —, einen verschieden starken Druck ausübt. Man kann dann bei bekanntem Luftdruck dem Rohr immer eine solche Lage geben, dass die Luft in dem Gefässe unter einem bestimmten Druck steht, so dass sich aus dem Stand des Quecksilbers die Temperatur direct ablesen lässt. Umgekehrt kann man bei einer bestimmten Neigung und bekannter Temperatur mit dem Instrument den Luftdruck messen.

Auf ein von J. J. Coleman**) zur Messung sehr niedriger Temperaturen construiertes Luftthermometer kann ich hier nur hinweisen.

Ebenso kann ich auf die Beobachtung von R. Fuess***), dass Luftthermometer aus Metall mit relativ grosser Oberfläche Abweichungen von dem nach Regnault zu erwartenden Stand zeigen, für welche der Verfasser keine genügende Erklärung zu geben vermag, sowie auf einen Nachtrag zu dieser Abhandlung von O. Knopf†) trotz des grossen, aber wesentlich physikalischen Interesses hier nur aufmerksam machen, und will nur noch erwähnen, dass bei Luftthermometern mit Glasgefässen die Abweichungen nicht eintraten.

Ueber die Messung sehr niedriger Temperaturen hat S. v. Wroblewski††) Mittheilungen gemacht. Er bedient sich dazu eines thermoelektrischen Elementes aus galvanischem Kupfer und Neusilber. Die elektromotorische Kraft desselben ist zwar nicht proportional der Temperaturdifferenz, doch lässt sich die Beziehung beider durch die Beobachtung der Galvanometerausschläge beim Schmelzpunkt des Eises und den Siedepunkten des Wassers, Aethylens und Stickstoffs ableiten.

Die Angaben des Wasserstoffthermometers stimmen noch bei — 193° mit denen des Thermoelementes überein, dagegen sind sie bei — 199° schon wesentlich zu niedrig, woraus hervorgeht, dass der Wasserstoff bei dieser Temperatur dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze nicht mehr folgt.

*) Repert. d. Phys. **23**, 411; durch Zeitschrift für Instrumentenkunde.

) Journal of the society of chemical industry **4, 43.

***) Zeitschrift für Instrumentenkunde **5**, 274.

†) Zeitschrift für Instrumentenkunde **5**, 432.

††) Monatshefte für Chemie **6**, 222; durch Zeitschrift für Instrumentenkunde **5**, 313.

Dem gegenüber theilt K. Olszewski*) in seiner Abhandlung über die Dichte des flüssigen Methans, Sauerstoffs und Stickstoffs Beobachtungen mit, aus denen er schliesst, dass das Wasserstoffthermometer noch bis — 225 sicher richtige Werthe liefert, und dass deshalb die von Wroblewski beobachtete Differenz zwischen Thermosäule und Wasserstoffthermometer wohl darauf zurück zu führen sei, dass ersteres Instrument nur eine begrenzte Anwendbarkeit habe.

Ueber die Messung sehr hoher Temperaturen mit Hilfe von Thermoelementen hat H. Le Chatelier**) Studien gemacht und theilt mit, dass die meisten Metalle sich deshalb für den gedachten Zweck nicht eignen, weil sie zu inhomogen sind. Er empfiehlt am meisten reines geschmolzenes Platin und eine geschmolzene Legirung von Rhodium und Platin (10 % Rhodium enthaltend) zur Herstellung der Thermoelemente zu verwenden.

Eine Zusammenstellung und Beurtheilung der verschiedenen für die Praxis vorgeschlagenen Pyrometer und Pyroskope von Heintz***), sowie den auch darin schon besprochenen Vorschlag von H. Seger†), verschieden schwer schmelzbare Thon-Feldspathgemische zur Temperaturbestimmung zu benutzen, und schliesslich die Mittheilungen von Bischof††) über diese Pyroskope kann ich hier nur erwähnen.

Zur Dampfdichtebestimmung liegen wieder eine ganze Reihe von Publicationen vor.

N. v. Klobukow †††) hat zur Dampfdichtebestimmung niedrig siedender und hoch siedender Körper je eine genaue und doch bequeme Methode in Vorschlag gebracht.

Der für das erste, auf dem Verdrängungsprincip beruhende Verfahren construirte, von dem Verfasser als Dampfdichtedilatometer bezeichnete Apparat ist in Fig. 19 abgebildet. Ein cylindrisches, vertical stehendes Glasgefäss setzt sich unten in ein horizontal umgebogenes Glasrohr fort. In letzteres ist mittelst einer stählernen Verschraubung ein rechtwinklig gebogenes Capillarrohr eingesetzt, welches sich, ohne dass die Dichtig-

*) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **31**, 69.

) J. de Phys. [2.] **6, 23; durch Beibl. zu den Annalen d. Phys. u. Chem. **11**, 351.

***) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **46**, 150.

†) Thonindustriezeitung 1885, 104; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **16**, 432.

††) Thonindustriezeitung 1887, No. 5 und No. 19.

†††) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] 465 und 493.