

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Viertes Kapitel: Messung und Regulierung der Temperatur

Viertes Kapitel.

Messung und Regulierung der Temperatur.

Temperaturskalen. Die international angenommene hundertteilige Temperaturskala basiert auf der Druckzunahme von Wasserstoff bei konstantem Volum durch Temperaturerhöhung. (Der Druck des Wasserstoffs bei 0°C soll 100 cm Quecksilber betragen). Die Temperaturzunahme wird direkt proportional der Druckzunahme gesetzt. Ein Grad der internationalen hundertteiligen Skala entspricht dem hundertsten Teil der Druckzunahme, welche ein konstantes Wasserstoffvolum aufweist, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises (0°) auf die Temperatur des unter normalen Bedingungen (siehe unten) siedenden Wassers (100°) gebracht wird.

Da Wasserstoff bei höheren Temperaturen als thermometrische Substanz ungeeignet ist, so werden die höheren Temperaturen in Deutschland und Frankreich auf eine Skala bezogen, welche die Temperaturzunahme proportional der Druckzunahme von reinem Stickstoff (resp. Luft) setzt.

Die englische gasthermometrische Skala bei höheren Temperaturen basiert auf der Festsetzung, dass gleichen Volumzunahmen von Stickstoff (resp. Luft) bei konstantem Druck gleiche Temperaturzunahmen entsprechen. Ausserdem sind in England noch zwei „Platinskalen“ in Gebrauch, welche auf der Zunahme des elektrischen Widerstandes von reinem ausgeglühten Platin mit der Temperatur beruhen. Die sog. „Platinskala“ schlechtweg setzt die Zunahme der Temperatur direkt proportional der Zunahme des Widerstandes.

In der British-Association-Platinskala erscheint die Temperatur als quadratische Funktion des Platinwiderstandes. Die zur Berechnung der 3 Konstanten der Formel $t = w_0 + aw + bw^2$ erforderlichen 3 Fixpunkte sind der Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers, sowie der Siedepunkt des Schwefels, welcher zu 444.53° angenommen wird.

Vergleich der verschiedenen Skalen. Die internationale Wasserstoffdruckzunahmeskala unterscheidet sich zwischen 0° und 100° innerhalb der Versuchsfehler nicht von der thermodynamischen.

Die Abweichungen der Stickstoffdruckzunahmeskala von der entsprechenden Wasserstoffskala sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Angaben des Wasserstoffthermometers

— 20
 — 10
 ± 0
 + 10
 + 20
 30
 40
 50
 60
 100
 500

Angaben des Stickstoffthermometers

— 20.014
 — 10.007
 ± 0.000
 + 10.006
 20.010
 30.011
 40.011
 50.009
 60.005
 100.000
 499.93

Die Angaben des Stickstoffausdehnungsthermometers weichen von den Angaben des Wasserstoffdruckthermometers ungefähr doppelt so stark ab, wie die Angaben des Stickstoffdruckthermometers.

Die Angaben der B. A. Platinskala unterscheiden sich zwischen 0 und 100° nur um einige Tausendstel von der Wasserstoffdruckzunahmeskala und sind bei 450° um ca. 0.8°, bei 1000° um etwa 4° niedriger als die Angaben der Wasserstoffdruckzunahmeskala¹⁾.

Messapparate. Zu Temperaturbestimmungen werden gegenwärtig benutzt: 1. Quecksilber- (überhaupt Flüssigkeitsthermometer), 2. Gasthermometer, 3. Widerstandsthermometer, die auf der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur und 4. Thermoelemente, welche auf der Entstehung einer elektromotorischen Kraft beim Erwärmen einer Lötstelle aus verschiedenen Metallen beruhen.

Genauigkeit der Temperaturmessung. Die maximale Genauigkeit, mit welcher eine Temperatur bestimmt resp. reproduziert werden kann, ist für alle vier Messverfahren angenähert gleich; und zwar beträgt die Fehlergrenze für Temperaturen zwischen 0° und 100° ca. $\pm 0.005^\circ$, für Temperaturen in der Gegend von 200° ca. $\pm 0.01^\circ$, in der Gegend von 300° ca. $\pm 0.03^\circ$, in der Gegend von 400° ca. $\pm 0.1^\circ$ und in der Gegend von 500° ca. $\pm 0.2^\circ$ (bei 1000° ca. $\pm 1^\circ$). Zur Messung kleiner Temperaturunterschiede eignen sich vor allem die elektrischen Verfahren, da sie (zwischen 0° und 100°) noch Temperaturdifferenzen von ca. 0.000001° wahrzunehmen gestatten, während mit dem Quecksilberthermometer eine kleine Temperaturdifferenz im günstigsten Fall auf $\pm 0.0002^\circ$ bestimmt werden kann.

1) Denn nach neueren Bestimmungen liegt der Siedepunkt des Schwefels bei 445.3° der Wasserstoffskala.

Der mittlere Fehler einer Temperaturbestimmung mit einem gewöhnlichen Laboratoriumsthermometer ist wesentlich grösser. Selbst wenn das Thermometer mit einem Normalthermometer verglichen ist und die wichtigsten Fehlerquellen berücksichtigt wurden, beträgt die Genauigkeit zwischen 0° und 100° nur etwa $\pm 0.02^{\circ}$ und entsprechend weniger bei höherer Temperatur (ca. 0.05° bei 200° , ca. 0.5° bei 400°).

Nichtberücksichtigung der wesentlichen Fehlerquellen drückt die Genauigkeit stark herunter. Der Fehler kann zwischen 0 und 100° bis zu mehreren Zehnteln und bei höheren Temperaturen bis zu mehreren (unter Umständen 20 und mehr) ganzen Graden steigen.

Quecksilberthermometer. Trotzdem das Quecksilberthermometer das am wenigsten geeignete Messinstrument für Temperaturen ist, ist es vorläufig das häufigst gebrauchte, in Anbetracht der bequemen Ablesung. Die vollständige Durchprüfung eines Quecksilberthermometers ist eine schwierige und langdauernde Sache. Gegenwärtig ist der Experimentator in Stand gesetzt, sich diese Arbeit zu ersparen, da die physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg den Vergleich eingesandter Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer bis zu jedem praktikablen Grade der Annäherung ausführt. Man ist dadurch in der Lage, in jedem Institut ein korrigiertes Normalthermometer zu besitzen, auf welches die Gebrauchsinstrumente bezogen werden, und auch dem privaten Experimentator wird im allgemeinen ein solches Instrument zugänglich sein. Dadurch ist gegenwärtig der wesentlichste Teil der thermometrischen Vorarbeit auf den Vergleich des in Gebrauch zu nehmenden Instruments mit dem Normalthermometer reduziert.

Immerhin muss man die wichtigsten Fehlerquellen kennen, wenn die erreichbare Genauigkeit von 1–2 hundertstel Grad zwischen 0° und 100° wirklich erreicht werden soll und wenn bei höheren Temperaturen grobe Fehler von einigen Graden vermieden werden sollen.

Die wichtigsten Fehlerquellen sind: 1. die „Nachwirkungserscheinungen“ des Glases, 2. der „herausragende Faden“ und 3. der tote Gang.

Die „Nachwirkungserscheinungen“ haben zur Folge, dass das Volum des Thermometergefässes nicht bloss von der jeweiligen Temperatur, sondern von der Vorgeschichte des jeweiligen Zustandes abhängt. Man unterscheidet zweierlei Arten von Volumänderungen: 1. eine nichtumkehrbare, welche in einer relativ langsam fortschreitenden Volumverringerng zum Ausdruck kommt, und

2. eine umkehrbare, relativ rascher erfolgende Volumzunahme beim Erhitzen und Volumabnahme beim Abkühlen, die aber immerhin noch wesentlich langsamer erfolgt, als die Temperatureinstellung; infolge dieser Vorgänge zeigt ein Thermometer 1. ein dauerndes fast paralleles Ansteigen der Fixpunkte gegenüber der fest gedachten Skala, 2. darüber gelagert, thermisches Nachhinken z. B. eine vorübergehende Depression (Erniedrigung) des Nullpunktes nach Erwärmung. Beide Änderungsgeschwindigkeiten wachsen mit der Temperatur, beide hängen wesentlich von der Natur des Glases ab, die erstere noch von dem „chemischen“ Alter des Thermometers¹⁾.

Die Grössenordnung der in Betracht kommenden Änderungen und Änderungsgeschwindigkeiten kann man aus folgenden angehöhten Daten entnehmen.

a) Der bleibende Gesamtanstieg, den ein frisch hergestelltes Thermometer durch längeres Erhitzen erleidet, kann bei (kalifreiem) Hartglas (Jenaer Normalglas 16^{'''}, 59^{'''} und französisches Verre dur) auf 5⁰—10⁰, bei gewöhnlichem Glas auf 10⁰—20⁰ geschätzt werden.

Sofern es sich nicht um künstlich gealterte Instrumente handelt, beträgt bei Hartglasthermometern der Anstieg.

bei Zimmertemperatur i. ersten Jahr	0.03 ⁰ ,	im zweiten	0.01 ⁰ ,
bei 100 ⁰ am ersten Tage	0.1 ⁰ ,	am zweiten	0.05 ⁰ , am dritten 0.02 ⁰ ,
bei 200 ⁰ in den ersten 10 Stunden	0.4 ⁰ ,	in den zweiten	0.2 ⁰ , in den dritten 0.1 ⁰ ,
bei 360 ⁰ „ „ „ „ „	2.5 ⁰ ,	„ „ „ „ „	1 ⁰ , „ „ „ 0.5 ⁰ .

Bei gewöhnlichem Glas sind die entsprechenden Zahlen ca. 5 mal so gross.

Die aus der dauernden Volumkontraktion entspringende Unsicherheit in der Temperaturmessung kann man sehr verringern, wenn man das Thermometer vor der Ingebrauchnahme resp. vor der Aichung möglichst lange (mehrere Tage) einer möglichst hohen Temperatur aussetzt (künstliches Altern). Bessere Thermometer

¹⁾ Man kann sich von den hier in Betracht kommenden Verhältnissen durch folgende Hypothese ein Bild machen: Das amorph erstarrte Glas wird langsam unter Volumabnahme krystallinisch (dauernder Fixpunktanstieg) um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist und je näher das Glas dem Endzustand ist, ausserdem stellen sich bei jeder Temperatur Gleichgewichte zwischen Na- und K-Silikat ein, die indes zu ihrer Einstellung merklich Zeit erfordern; die Einstellungszeit ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. Ganz ähnlich würde sich ein Gemenge von Chromsulfat mit Kaliumper-sulfat verhalten. Ein solches Gemenge zeigt eine allmähliche sehr langsame Oxydation zu Chromat, daneben ein Nachhinken zwischen violetterm und grünem Chromsalz bei Temperaturänderungen.

werden meist schon vom Glasbläser einem künstlichen Altern unterworfen. Ebenso Thermometer, welche von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geaicht werden. (Abwechselndes Erwärmen und Abkühlen soll die Erreichung des Endzustandes beschleunigen).

Diese Vorsichtsmassregel ist um so unerlässlicher, je höher die Temperaturen sind, welche mit dem Thermometer gemessen werden sollen. In letzterem Falle ist eine zeitweilige Kontrolle der Eispunkts- oder Siedepunktslage anzuraten.

Sollte nach einer längeren Messungsreihe der Eis- oder Siedepunkt einen merklichen Anstieg erfahren haben, so kann seine Lage für die zwischenliegenden Zeiten linear interpoliert werden.

b) Die Werte für die umkehrbaren Volumänderungen sind genauer untersucht. Die Eispunktsdepression (der Unterschied zwischen der Einstellung des Quecksilberfadens auf der Skala eines erwärmt gewesenen Thermometers 5 bis 10 Minuten nach dem Einbringen in schmelzendes Eis und der Einstellung nach sehr langem Verweilen in schmelzendem Eis) hängt von der Dauer und Höhe der vorangegangenen Erwärmung und von der Glassorte ab.

Wurde das Thermometer vorher einige Zeit bei 100° gehalten, so beträgt die Depression für Jenaer Normalglas $16'''$ und verre $\text{dur ca. } 0.10^{\circ}$, für Jenaer $59'''$ 0.04° und kann für andere Temperaturen nach einer linearen Formel berechnet werden: $\Delta = 0.001^{\circ} \cdot t$, resp. $= 0.0004^{\circ} t$ wo t die vorangegangene Temperatur bedeutet. Bei und gewöhnlichem Glas beträgt die Depression für 100° 0.2° — 0.5° kann für andere Temperaturen nach der quadratischen Formel $\Delta = 0.00002 t^2$ bis $0.00005 t^2$ berechnet werden.

Die vorübergehende Volumvergrößerung beim Übergang von einer niedrigen Temperatur zu einer höheren stellt sich bei kalifreiem Hartglas relativ rasch ein: bei 100° nach weniger als einer Minute, bei 50° nach einigen Minuten, bei Zimmertemperatur nach einer halben Stunde ist der definitive Volumzustand (bis auf weniger als 0.01°) erreicht. Bringt man dagegen ein erhitzt gewesenes Thermometer auf eine niedrigere Temperatur, so verschwindet die Volumerweiterung viel langsamer. Bei Hartglas ist die Hälfte der erfahrenen Volumerweiterung bei 0° in ca. 1 bis 2 Tagen, der Rest bis auf weniger als 0.01° in ca. 8 Tagen verschwunden. Bei Zimmertemperatur sind die bezüglichen Zeiten ca. 12 Stunden und 2 Tage, bei 100° bzw. 3 Stunden und 12 Stunden. Bei gewöhnlichem Thüringer Glas sind die entsprechenden Zeiten ca. 15 bis 20 mal so gross.

Die Unsicherheit, welche durch diese nachwirkende Volumänderung des Glases bedingt ist, wird dadurch eliminiert, dass man

den Volumzustand des Glases zur Zeit der definitiven Temperaturab-lesung berücksichtigt. Von dem jeweiligen Volumzustand verschafft man sich Kenntnis, indem man entweder 1. unmittelbar auf die Temperaturmessung eine Eispunktsbestimmung folgen lässt oder 2. indem man dem Glase einen bestimmten Zustand erteilt durch vor-angehendes Erwärmen auf eine bestimmte höhere Temperatur oder 3. indem man nach Massgabe der oben mitgeteilten Zahlen den jeweiligen Volumzustand aus der Vorgeschichte des Thermometers rechnerisch interpoliert.

Das erste Verfahren ist stets anwendbar und giebt die sichersten Resultate. Das zweite eignet sich nur für niedrigere Temperaturen (in der Nähe von 0°), weil bei höheren die beim Erhitzen erfahrene Volumzunahme zu rasch verschwindet. Aus demselben Grunde muss die Messung möglichst rasch der Erwärmung folgen. Zur voran-gehenden Erwärmung wird das Thermometer eine halbe Stunde lang in siedendem Wasser gehalten. Die dritte Methode endlich ist hauptsächlich da anwendbar, wo das Thermometer vor der Ab-lesung längere Zeit angenähert bei der betreffenden Temperatur gehalten wurde. Die Zeit kann um so kürzer sein, je höher die Temperatur ist. Sie ist ferner viel kürzer, wenn das Thermometer von niedrigeren auf höhere Temperaturen gebracht wird, als im umgekehrten Fall.

Der herausragende Faden. Zu sehr erheblichen Fehlern kann die Nichtberücksichtigung des „herausragenden Fadens“ führen. Das Thermometer kann häufig nicht vollständig auf die zu messende Temperatur gebracht werden, sondern es ragt ein längerer oder kür-zerer Teil aus dem erwärmten Raum heraus. Dann muss durch Rechnung die Verlängerung bestimmt werden, welche der heraus-ragende Faden erfahren würde, wenn er auf die Temperatur der Kugel gebracht würde. Dieses ergibt sich in Graden aus dem Ausdruck $(\alpha - \beta) h (t - t_0)$, wo α der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers, β der des Glases, h die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t_0 dessen mittlere Temperatur und t die abgelesene Temperatur ist. Der Faktor $(\alpha - \beta)$ hat für Thüringer Glas, für Jenaer Normalglas ($16'''$, Marke Roter Streifen) und französisches Hartglas den Wert $\frac{1}{6400}$, für Jenaer schwerschmelzbares Borosilikatglas $59'''$ den Wert $\frac{1}{6100}$.

Der unsichere Teil dieser Korrektion liegt in der Bestimmung der mittleren Temperatur t_0 des herausragenden Fadens, denn man erhält verschiedene Temperaturen mittelst eines angelegten Thermo-meters, je nachdem man es etwas höher oder tiefer anlegt.

Weit bessere Dienste leistet für diesen Zweck ein sogenanntes Fadenthermometer¹⁾, d. i. ein Thermometer mit sehr langem Quecksilbergefäß. Dasselbe wird dicht neben dem Hauptthermometer so angebracht (Fig. 29), dass der Beginn der Teilung etwa 1 cm tiefer als die Quecksilberkuppe des Hauptthermometers steht. Das untere Ende des Gefäßes des Fadenthermometers taucht in das Temperaturbad.

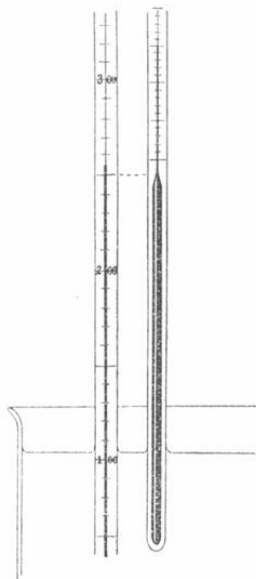


Fig. 29.

Für die Länge des herausragenden Fadens ist in diesem Fall die Anzahl der Grade des Hauptthermometers zu setzen, welche gleich der Länge des Gefäßes des Fadenthermometers ist. (In Fig. 29 ist $h = 190^{\circ}$).

Für praktische Zwecke bequem, wiewohl kaum genauer als auf etwa 0.05° ist die Tabelle S. 67 (Rimbach²⁾), welche die Abhängigkeit der Korrektion von der zu messenden Temperatur und dem Unterschied der zu messenden Temperatur gegenüber der Zimmertemperatur für Thermometer aus Jenaer Glas angiebt.

Da alle diese Korrektionsmethoden mehr oder weniger unsichere Ergebnisse liefern, so ist es am besten, den Fehler selbst nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies gelingt einerseits durch passende Anordnung des Versuchs, andererseits durch die Benutzung von Thermometern mit kurzer Skala, die nur je 20° oder 50° umfasst, so dass jedesmal nur ein kleiner Anteil des Fadens hervorragt. Thermometer der letzten Art sind namentlich von Zincke für die Bestimmung hochliegender Siede- und Schmelztemperaturen organischer Verbindungen eingeführt worden. Den gleichen Vorteil gewähren Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung (sog. metastatische Thermometer). Näheres siehe im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen.

Der „tote Gang“. Eine Eigentümlichkeit, die insbesondere bei Thermometern mit feiner Röhre sehr bedenkliche Fehler bewirken kann, ist der tote Gang. Ein Thermometer zeigt bei derselben Temperatur einen niedrigeren Stand, wenn es ihn aufsteigend, und einen höheren, wenn es ihn absteigend erreicht hat. Es rührt dies

¹⁾ Mahlke, Wied. Ann. 53, 987.

²⁾ Berl. Ber. 22, 3072.

von den kapillaren Widerständen her, welche der feine Quecksilberfaden erfährt, und durch welche die Elastizität des Gefäßes verschieden beansprucht wird, je nachdem diese Widerstände einen Ueber- oder Unterdruck bewirken. Nach den Versuchen von Pfaundler ist, wie auch zu erwarten war, der Betrag und die Unregelmässigkeit des toten Ganges viel grösser für absteigende, als für aufsteigende Temperaturen; daraus ergibt sich die Regel, bei der Messung von Temperaturunterschieden stets in einem Sinne die Einstellung zu bewirken, und zwar, wenn es irgend möglich ist, durch aufsteigende Temperaturen. Letzteres lässt sich fast immer erreichen, z. B. indem man das Thermometer aus der zu messenden

1. Grادلänge ca. 1 mm.

		Unterschied zwischen abgelesener Temperatur und Zimmertemperatur							
		60	80	100	120	140	160	180	200
Herausragender Faden in Graden	10	0,00	0,01	0,04	0,07	0,10	0,13	0,17	0,19
	20	0,05	0,12	0,19	0,25	0,28	0,32	0,40	0,49
	40	0,22	0,35	0,48	0,60	0,67	0,77	0,92	1,08
	60		0,60	0,79	0,99	1,11	1,23	1,46	1,70
	80		0,87	1,15	1,38	1,53	1,70	1,98	2,29
	100		1,12	1,47	1,82	2,03	2,20	2,55	2,92
	150					3,17	3,55	4,07	4,58
	200							5,68	6,34

2. Grادلänge ca. 4 mm.

		Unterschied zwischen abgelesener Temperatur und Zimmertemperatur					
		20	30	40	50	60	80
Herausragender Faden in Graden	10	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,10
	20	0,11	0,12	0,13	0,15	0,17	0,22
	30	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27	0,35
	40	0,25	0,28	0,31	0,35	0,39	0,48
	50		0,36	0,40	0,44	0,48	0,61
	60		0,45	0,51	0,55	0,60	0,73
	70					0,69	0,75
	80					0,76	0,87
	90						0,99
	100						1,10

Flüssigkeit nimmt, und es um ein Geringes abkühlt. Durch Anklopfen und ähnliche Erschütterungen des Thermometers unmittelbar vor der Ablesung beseitigt man gleichfalls den grössten Teil des toten Ganges.

Die Ablesung eines Thermometers geschieht zweckmässig mit der Lupe oder noch besser mit Ablesemikroskop (resp. Fernrohr), welches mit Ocularmikrometer versehen ist.

Die Einstellungszeit, sofern sie von der Durchwärmung des Thermometers bedingt ist, beträgt in Flüssigkeitsbädern, bei einer Genauigkeit von etwa 0.01^0 ca. 2 bis 4 Minuten, in Luftbädern natürlich länger. Man kann Thermometer ohne Gefahr aus einem Bad direkt in ein anderes bringen, wenn der Temperaturunterschied nicht mehr als 50^0 beträgt.

Bestimmung einer Temperatur mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometers¹⁾. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt vergleicht eingesandte Thermometer aus Hartglas mit dem Gasthermometer. In der Korrektionsstabelle wird ferner die Depression des Eispunktes von $\frac{1}{2}$ stündiger Erwärmung auf 100^0 mitgeteilt. Die Korrekturen gelten für eine vertikale²⁾ Lage des vollständig eingetauchten Thermometers und beziehen sich auf den Volumzustand des Glases, welchen es nach längerem Verweilen bei der betreffenden Temperatur annehmen würde³⁾. Sie sind also auch ohne weiteres zu benutzen, wenn das Thermometer von einer niedrigeren Temperatur auf die zu messende höhere gebracht wurde. (Vergl. Seite 64) War dagegen das Thermometer vorher auf eine höhere Temperatur erwärmt gewesen, so muss bei genauen Messungen der Volumzustand des Glases bei der Ablesung durch eine nachherige Eispunktsbestimmung ermittelt und in Rechnung gebracht werden. Ebenfalls durch Eispunktsbestimmungen für einen bekannten Volumzustand kann eine etwaige dauernde Volumkontraktion ermittelt werden. Sämtliche Angaben der P. T. R. enthalten eine Decimale mehr, als dem kleinsten Teilungsintervall entspricht.

Beispiel: Ein von der P. T. R. geprüftes Thermometer hatte folgende Korrektionsstabelle:

¹⁾ Grützmaier. Wied. Ann. 68, 772.

²⁾ Wird das Thermometer in horizontaler Lage benutzt, so muss von der Ablesung ungefähr $l \times 0.0013^0$ abgezogen werden, wenn l die Länge des Quecksilberfadens in cm ist.

³⁾ Neuerdings werden die Korrekturen auf Wunsch auf den jeweiligen (unmittelbar nach der Messung zu findenden) Eispunkt bezogen.

„Die Angaben des Thermometers sind zur Zeit der Prüfung (1894)

in der Nähe von				0°	um	0.12°	zu	hoch
„	„	„	„	10°	„	0.13°	„	„
„	„	„	„	20°	„	0.14°	„	„
„	„	„	„	30°	„	0.15°	„	„
„	„	„	„	40°	„	0.13°	„	„
„	„	„	„	100°	„	0.10°	„	„

Die Depression nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 100° wurde zu 0.06 ermittelt.“

Mit diesem Thermometer wurde 1899 ein Schmelzpunkt bestimmt. Die Einstellung des Fadens geschah bei 38.85°. Die Länge des herausragenden Fadens betrug ca. 27°, die Temperatur des Zimmers war 18°. Da die Gradlänge ca. 4 mm betrug, so findet man aus der Tabelle die Korrektion für den herausragenden Faden zu +0.17°. Dieselbe Korrektion ergab sich mit Hilfe eines Fadenthermometers. Bei vollständig eingetauchtem Faden wäre die Einstellung also $38.85^\circ + 0.17^\circ = 39.02^\circ$. Da das Thermometer vorher monatelang bei Zimmertemperatur gelegen hatte und die Schmelzpunktsbestimmung über eine halbe Stunde dauerte, so kann angenommen werden, dass der der Temperatur von 40° entsprechende Volumzustand bei der Ablesung bereits erreicht war. Wenn also seit der Prüfung keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hätte, so wäre die korrigierte Schmelztemperatur $= 39.02^\circ - 0.13^\circ = 38.89^\circ$ zu setzen. Zur Sicherheit wurde unmittelbar nach der Schmelzpunktsbestimmung eine Eispunktsbestimmung gemacht. Der Faden stellte sich bei +0.15° ein. Wenn keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hätte, so müsste der Eispunkt nach einer vorherigen Erwärmung auf ca. 40° bei $+0.12^\circ - 0.0006^\circ \times 40 = 0.10^\circ$ liegen. Es hat also im Laufe der fünf Jahre Volumkontraktion stattgefunden, welche einer scheinbaren Senkung der Skala um 0.05° entspricht. Im Jahre 1899 sind mithin alle Korrekturen um 0.05° zu vergrössern¹⁾, in den vorausgegangenen Jahren proportional weniger (0.01° pro Jahr).

Die korrigierte Schmelztemperatur ist also $38.89^\circ - 0.05^\circ = 38.84^\circ$. Übersichtlich gestaltet sich die Rechnung folgendermassen:

1) Allgemein sind alle Korrekturen um den Betrag $\varepsilon_0 - \varepsilon_t - \frac{\Delta \cdot t}{100}$ zu verbessern,

wenn ε_0 den Eispunkt zur Zeit der Prüfung, ε_t den nach der Temperatur t beobachteten Eispunkt, Δ die Depression nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf 100° bedeuten.

Abgelesene Einstellung	38.85 ⁰
Korrektion wegen herausragenden Fadens	+ 0.17 ⁰
Korrektion laut Korrektionsstabelle	— 0.13 ⁰
Korrektion wegen Eispunktshebung	— 0.05 ⁰
	38.84 ⁰

Die Genauigkeit dieses Resultates beträgt wegen der Unsicherheit der einzelnen Korrekturen ca. $\pm 0.02^0$.

Eispunktsbestimmung. Die sicherste und bequemste Art einen Eispunkt zu bestimmen, ist das Thermometer in ein etwas weites mit seitlichem Tubus und einem Rührer aus Draht versehenes Probierrohr zu setzen, welches zu drei Viertel mit reinem Wasser gefüllt ist¹⁾. Man setzt dieses Rohr bis über die Wasserhöhe in eine Mischung von Eis, Kochsalz und etwas Wasser und überkaltet den Inhalt des Probierrohrs um etwa einen Grad unter Null. Hierauf wirft man ein Splitterchen reinen Eises in das überkaltete Wasser, wodurch die Überhaltung aufgehoben wird. Man rührt gut um, damit das sich ausscheidende Eis möglichst fein verteilt ausfällt. Nach etwa einer halben Minute bringt man das Probierrohr mit dem Thermometer in eine Mischung von Kaliumchlorat mit Eis und etwas Wasser, wo sich das Thermometer nach ein bis zwei Minuten, während welcher Zeit dauernd gerührt wird, genau auf den Eispunkt einstellt. Man vergesse nicht vor dem Ablesen durch Anklopfen den toten Gang zu überwinden.

Das Verfahren ist viel zweckmässiger, als die Benutzung von Schnee oder zerkleinertem Eis, da man der Reinheit dieser Stoffe nicht immer sicher ist. Auch hat es den Vorteil, dass der Eispunkt aufsteigend erreicht wird (S. 67).

Aichung des Quecksilberthermometers. Ein jedes Thermometer besitzt Kaliber- und Skalafehler und muss vor dem Gebrauch geaicht werden. Dies kann auf drei Wegen geschehen. 1. Durch Vergleichung mit einem geprüften Thermometer 2. durch Bestimmung einer Anzahl von Fixpunkten 3. durch direkte Bestimmung des Kaliber- und Skalafehlers an verschiedenen Stellen der Skala. Der bequemste und häufigst angewandte Weg ist der erste.

Vergleich eines Thermometers mit einem Normalthermometer. Beide Thermometer werden in ein grösseres Gefäss

¹⁾ Der Beckmannsche Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung (s. w. u.) ist für den Zweck vorzüglich geeignet.

mit einer Flüssigkeit gehängt. Bis 100° dient Wasser¹⁾, bis etwa 300° Paraffinöl resp. geschmolzenes festes Paraffin, darüber hinaus ein geschmolzenes Gemenge von Kali- und Natronsalpeter. Die Quecksilberkugeln beider Thermometer müssen dicht bei einander sein. Das Temperaturbad wird dauernd gut gerührt und seine Temperatur während der Messung langsam erhöht (ca. ein kleinstes Teilungsintervall pro Minute). Abgelesen wird mit Lupe oder Fernrohr, wobei die Zehntel des kleinsten Intervalls geschätzt werden. Vor dem Ablesen wird angeklopft. Die Korrektur für den herausragenden Faden ist gering, wenn gleichviel Grade bei beiden Thermometern herausragen. Die Volumnachwirkungen des Glases müssen nach Massgabe des S. 63 u. 64 Gesagten für jedes Thermometer in Rechnung gezogen werden. Wenn das zu vergleichende Thermometer aus derselben Glassorte besteht, wie das Normalthermometer, können diese Korrekturen verschwindend klein gemacht werden, wenn man vor Beginn des Vergleiches beiden Thermometern denselben Volumzustand erteilt (etwa durch halbstündiges Verweilenlassen in siedendem Wasser oder durch langes Verweilenlassen bei Zimmertemperatur) und sie dann im Verlauf des Vergleiches ganz gleich behandelt.

Beim Vergleiche bei höherer Temperatur trägt man der dauernden Volumverkleinerung Rechnung, indem man vor und nach dem Vergleich den Nullpunkt unter gleichen Umständen bestimmt und für die zwischenliegenden Zeiten die Nullpunktlagen interpoliert.

Aichung mit Hilfe einer Reihe von Fixpunkten. Zwischen 0° und 100° können folgende Umwandlungspunkte²⁾ (scheinbare Schmelzpunkte) zum Aichen dienen.

$Na_2 Cr O_4 + 10 H_2 O$	19.63°
$Na_2 SO_4 + 10 H_2 O$	32.379
$Na_2 CO_3 + 10 H_2 O$	35.2
$Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$	47.9
$Na Br + 2 H_2 O$	50.7
$Mn Cl_2 + 4 H_2 O$	57.7
$Na_3 PO_4 + 12 H_2 O$	73.3
$Ba (OH)_2 + 8 H_2 O$	77.9

Es werden unter gutem Rühren die Schmelzpunkte und nicht die Erstarrungspunkte beobachtet.

¹⁾ Über Dampfbäder für den Vergleich von Thermometern siehe Wiebe, Zeitschr. analyt. Chemie **30**, 1.

²⁾ Richards, Zeitschr. physik. Chemie **26**, 690 und **28**, 313.

Für höhere Temperaturen können folgende Siedepunkte von Stoffen, die leicht rein zu erhalten sind und die sich beim Sieden nicht verändern, zum Aichen dienen.

Anilin	$184.2^{\circ} + 0.51 (B - 76)$
Naphthalin	$218.1^{\circ} + 0.58 (B - 76)$
Benzophenon	$306.1^{\circ} + 0.63 (B - 76)$
Quecksilber	$357.1^{\circ} + 0.75 (B - 76)$
Schwefel	$445.3^{\circ} + 0.88 (B - 76)$

In diesen Formeln bedeutet B den Barometerstand in cm Quecksilber. Die Temperaturen beziehen sich auf die Wasserstoffskala.

Aichung des Thermometers durch Kalibrieren der Kapillare. Um die bei jeder Kapillare vorkommenden Kaliberfehler zu bestimmen, verfährt man am bequemsten nach der Methode von Hällström, welche zwar theoretisch nicht ganz vollendet ist, aber für nicht sehr weitgehende Anforderungen ausreichende Resultate liefert. Sie beruht auf der Anwendung zweier Fäden, welche beide Submultiple von der ganzen Strecke sind, und voneinander sich um das ein- oder mehrfache Intervall, in welchem kalibriert werden soll, unterscheiden. Soll z. B. ein Thermometer, das von 0° bis 100° geht, von 5° zu 5° kalibriert werden, so benutzt man Fäden, von 20 und 25° . Handelt es sich um eine Röhre mit 300 Teilen, die von 10 zu 10 untersucht werden soll, so wählt man 50 und 60 und so fort. Es soll die am häufigsten vorkommende Arbeit bei dem hundertteiligen Thermometer eingehend beschrieben werden, wonach man den Plan für andere Teilungen leicht wird entwerfen können.

Man beginnt damit, einen Faden von 20° abzutrennen¹⁾. Zu diesem Zweck giebt man dem umgekehrt gehaltenen Thermometer einen Stoss nach unten, wobei sich der Quecksilberfaden in Bewegung setzt. Hat sich dabei die Trennung an einer Stelle der Röhre vollzogen, so beobachtet man die Länge des abgerissenen Fadens; sie betrage 33° . Man bringt nun das untere Ende des abgerissenen Fadens auf einen bestimmten Punkt, z. B. 20° , und erwärmt das Thermometer, bis sich der herantretende Quecksilberfaden mit dem abgetrennten vereinigt. Alsdann kühlt man es wieder ab, bis die Temperatur 20° über dem Vereinigungspunkt (also bei 40°) ist, und bewirkt wieder durch einen Stoss das Abreißen des Fadens. Dieses findet erfahrungsmässig immer an der Stelle der Skala statt, wo

¹⁾ Diese Methode ist mithin nur anwendbar, wenn das Thermometer über dem Quecksilber kein Gas enthält.

sich vorher die Fäden vereinigt hatten, und es trennt sich daher ein Faden von 20^0 , wie beabsichtigt, ab. Ist es nicht ganz gelungen, die gewünschte Länge abzureissen, so wird der Versuch wiederholt.

Oft reisst beim ersten Abtrennen der Faden nicht, sondern es bildet sich im Gefäss ein leerer Raum. Man lässt dann die Röhre voll Quecksilber laufen und richtet das Thermometer unter Anstossen plötzlich auf: die Blase tritt dann an die Ansatzstelle der Röhre. Man kehrt dann, ehe alles Quecksilber wieder zurückgelaufen ist, das Thermometer wieder um, und giebt einen Stoss: dann trennt sich ein Faden ab, der in der eben beschriebenen Weise auf die beabsichtigte Länge gebracht wird.

Mit dem Faden von 20^0 werden nun die Ablesungen $0-20$, $20-40$, $40-60$, $60-80$, $80-100$ gemacht, indem man ihn durch vorsichtiges Neigen und Klopfen möglichst nahe in die gewünschte Lage bringt, und beide Enden abliest. Die Ablesung bewerkstelligt man am besten, indem man das Thermometer auf zwei auf einem Brett angebrachte Lager von Kork legt, und eine ziemlich stark vergrössernde, auf hinreichend langen Beinen stehende Lupe zum Ablesen benutzt (Fig. 30). Zur Vermeidung der Parallaxe stellt man die Lupe so, dass der abzulesende Teilstrich geradlinig erscheint (Fig. 24, S. 43), oder man bringt an einem Fusse einen Draht an, welcher die optische Axe der Lupe schneidet, und visiert neben dem Thermometer vorbei auf den Draht, welcher in der Verlängerung des zu beobachtenden Striches liegen muss. Man schätzt die Zehntel der Teilung.

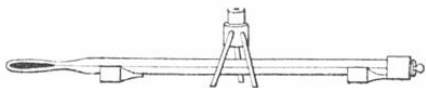


Fig. 30.

Die erwähnten Ablesungen ergeben nun fünf Werte, welche von der beabsichtigten Länge von 20^0 um die positiven oder negativen Grössen c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 verschieden sind. Summiert man diese Abweichungen und nimmt den fünften Teil davon,
$$c = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5}{5},$$
 so ist c das Stück, um welches der Faden

zu lang (resp. zu kurz, wenn c negativ ausfällt) geraten ist; zieht man daher c von den einzelnen Ablesungen ab, so erhält man die Strecken, welche ein Faden bedeckt haben würde, welcher genau ein Fünftel des Röhreninhaltes zwischen 0^0 und 100^0 gewesen wäre, Summiert man folgeweise die fünf Strecken

$$\begin{aligned}
l_1 &= 0 \text{ bis } 20 \text{ gleich } 20 + c_1 - c \\
l_2 &= 20 \text{ „ } 40 \text{ „ „ } + c_2 - c \\
l_3 &= 40 \text{ „ } 60 \text{ „ „ } + c_3 - c \\
l_4 &= 60 \text{ „ } 80 \text{ „ „ } + c_4 - c \\
l_5 &= 80 \text{ „ } 100 \text{ „ „ } + c_5 - c
\end{aligned}$$

so ist $l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5$ notwendig gleich 100 und die Summen $l_1, l_1 + l_2, l_1 + l_2 + l_3, l_1 + l_2 + l_3 + l_4$ stellen die Punkte dar, an welchen das genaue erste, zweite etc. Fünftel des Röhreninhaltes gelegen ist.

Ausser diesen Messungen, welche man zweckmässig zwei- oder dreimal durchführt, misst man noch die Strecken

5—25, 10—30, 25—45, 30—50, 50—70, 55—75, 70—90, 75—95, deren Verwendung später angegeben werden soll.

Nun wird in der oben beschriebenen Weise ein Faden von nahezu 25^0 hergestellt, mit dem die Messungen, 0— 25^0 , 25—50, 50—75, 75—100 gemacht werden. Die Abweichungen der gemessenen Strecken von 25^0 seien d_1, d_2, d_3, d_4 , so ist wieder $d = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + d_4}{4}$ die Strecke, um welche die einzelnen Faden-

längen zu vermindern sind, um die Längen eines genauen Viertel-Fadens zu erhalten. Die entsprechend der früheren Rechnung gebildeten Grössen $l'_1 = 0$ bis 25 gleich $25 + d_1 - d$ u. s. w. geben in $l'_1, l'_1 + l'_2, l'_1 + l'_2 + l'_3$ wieder die wahren Stellen, die den Punkten 25, 50, 75 entsprechen.

Mit dem Faden von 25^0 werden ausserdem die Strecken

10—35, 15—40, 20—45, 35—60, 40—65, 55—80, 60—85, 65—90 gemessen.

Durch die beiden Teilungen der Gesamtlänge in 5 resp. 4 gleiche Teile hat man nun für folgende Punkte die Korrekturen bestimmt: 20, 25, 40, 50, 60, 75, 80. Um nun für die anderen Punkte die Korrekturen zu erhalten, benutzt man die oben erwähnten weiteren Messungen, die man vorher alle durch Abziehen von c , resp. d auf richtige Fadenlänge reduziert. Mittelst des Fadens von 20^0 erhält man folgende Punkte

$$\begin{aligned}
5 &= 25 - 20 \\
30 &= 50 - 20 \\
45 &= 25 + 20 \\
55 &= 75 - 20 \\
70 &= 50 + 20 \\
95 &= 75 + 20
\end{aligned}$$

deren wahre Lage durch Addieren oder Abziehen der reduzierten Fadenlänge zu oder von den wahren Lagen 25, 50, 75 sich ergibt. Ebenso folgen mittelst des Fadens von 25⁰ die Punkte

$$15 = 40 - 25$$

$$35 = 60 - 25$$

$$45 = 20 + 25$$

$$55 = 80 - 25$$

$$65 = 40 + 25$$

$$85 = 60 + 15$$

Damit sind alle Punkte gefunden, ausser 10 und 90; von den doppelt bestimmten Werten für 45⁰ und 55⁰ nimmt man das Mittel. Für 10 benutzt man die beiden Strecken 30—20 und 35—25; für 90 die Strecken 65+25 und 70+20 und nimmt wieder das Mittel.

Man erhält auf diese Weise die wahren Orte, an welchen die folgweisen Zwanzigstel des ganzen Röhreninhaltes von 0⁰ bis 100⁰ liegen. Zieht man die entsprechenden Zahlen von den Sollwerten ab, so ergeben sich die Korrekturen für jede Stelle. Man stellt dieselben graphisch dar, verbindet sie durch eine stetige Kurve und ermittelt so die Korrekturen für die Zwischenwerte.

Ist das Thermometer kurz, oder die Röhre sehr gut kalibrisch, so kann man sich mit der einfachen Bestimmung von 4 bis 6 Punkten durch einen Faden von $\frac{1}{4}$ resp. $\frac{1}{6}$ der Röhrenlänge nach S. 74 begnügen¹⁾.

Die Rechnung ist der leichteren Übersicht wegen so geführt worden, als seien Siede- und Gefrierpunkt richtig. Im allgemeinen ist dies nicht der Fall; dann muss man die auf S. 17 beschriebene Reduktion anwenden, indem man zunächst die Korrektur c des Eispunktes zu jeder Stelle hinzufügt, und ferner den Unterschied zwischen der Korrektur e des Eis- und der Korrektur s des Siedepunktes, proportional auf die ganze Strecke verteilt, so dass zur Korrektur des Grades n noch der Wert $n \frac{s-e}{100}$ hinzugefügt wird. Da diese beiden letzten Grössen veränderlich sind, so empfiehlt es sich, die Rechnung wie angegeben durchzuführen, nämlich zunächst das Kaliber allein zu korrigieren, und dann die Berichtigung wegen der Lage des Eis- und Siedepunktes anzubringen.

¹⁾ Wegen genauerer Methoden der Kalibrierung ist Guillaume, *Traité pratique de la thermométrie de précision*, Paris 1889, und Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt Bd. I, Berlin 1894, nachzusehen.

Der Eispunkt wird nach der Seite 70 angegebenen Methode bestimmt. Man bestimmt ihn unmittelbar nach der Siedepunktsbestimmung; bezieht also sowohl Siedepunkt, wie Eispunkt auf den Volumzustand des Glases, welcher der Temperatur 100° entspricht.

Der Siedepunkt. Zur Bestimmung des Hundertpunktes dient

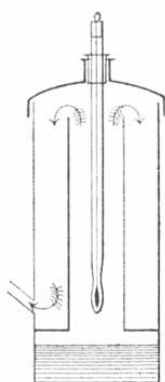


Fig. 31.

der Siedeapparat von Rudberg, Fig. 31, welchen man sich nötigenfalls aus einer etwas hohen Büchse von Weissblech durch einen Einsatz (vgl. Fig. 35) improvisieren kann. Das Thermometer muss sich im Dampf, nicht im siedenden Wasser befinden.

Zweckmässiger ist der in Fig. 32 skizzierte Apparat, da bei demselben die direkte Bestrahlung des Thermometergefässes durch den erhitzten Boden des Siedegefässes ausgeschlossen ist. Seine Einrichtung ist aus der Zeichnung ohne weiteres verständlich. Zu beachten ist, dass die Heizflamme nur den Boden des Siedegefässes bespülen darf¹⁾.

Der Siedepunkt des Wassers hängt vom Luftdruck ab und ist auf den Normaldruck von 76 cm zu reduzieren.

Folgende Tabelle (Wiebe) zeigt die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Barometerstand.

Barometerstand cm	Siedetemperatur
70	97.714
71	98.106
72	98.494
73	98.877
74	99.256
75	99.630
76	100.000
77	100.366
78	100.728
79	101.086
80	101.441

Das obere Ende des Quecksilberfadens muss ständig etwas aus dem Siedegefäss hervorragen, da sonst eine ziemlich schnelle De-

¹⁾ Über andere Konstruktionen vgl. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt III. 260, ferner das Kapitel über Siedepunktsbestimmung in diesem Handbuch. Sehr brauchbar sind auch die Siedehypsometer von Fuess.

stillation des Quecksilbers in die Spitze der Kapillare stattfindet, wodurch beträchtliche Fehler eintreten können (Walter).

Reduktion auf das Gasthermometer. Die Angaben eines in sich korrigierten Thermometers stimmen keineswegs mit denen des Gasthermometers überein, sondern zeigen Abweichungen, die von der Beschaffenheit des Glases abhängen und ihren Grund darin haben, dass weder Quecksilber noch Glas sich genau proportional der Temperatur des Gasthermometers ausdehnen.

Folgende Tabelle zeigt die Unterschiede zwischen den Angaben des Wasserstoffthermometers und der Angaben des in sich kalibrierten Quecksilberthermometers aus Jenaer Normalglas 16^{'''} und aus dem Glase 59^{'''}¹⁾.

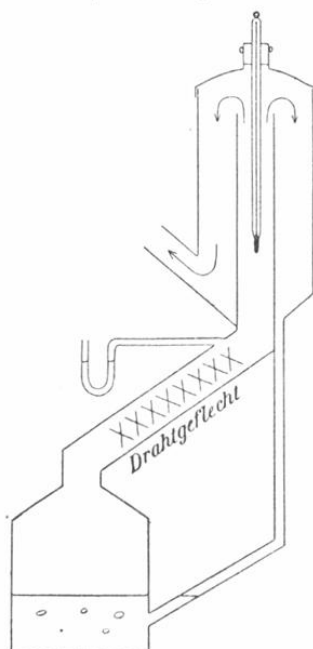


Fig. 32.

Angaben der Thermometer.

Wasserstoff	16 ^{'''}	59 ^{'''}
0	+ 0.10	+ 0.04
25	25.18	25.06
50	50.16	50.04
75	75.09	75.01
100	100.00	100.00
150	149.82	150.11
200	199.85	200.6
300	298.5	304.1
400		412.5
500		527.7

Die Angaben beziehen sich auf den Volumzustand des Glases, welcher der zu messenden Temperatur entspricht (siehe oben). Die Tabelle gilt ferner nur, wenn der Eispunkt unmittelbar nach dem Siedepunkt bestimmt wurde.

¹⁾ Grützmaier, Wied. Ann. 68, 769, Mahlke, Wied. Ann. 53, 998.

Quecksilberthermometer für höhere Temperaturen.

Dank den Bemühungen der Jenaer Glaswerke ist es gelungen, Gläser herzustellen, welche erst oberhalb etwa 600° zu erweichen beginnen, und sich dabei zur Herstellung von Thermometern bis zu etwa 550° eignen. Da Quecksilber bei etwa 350° siedet, so ist der Raum über dem Quecksilber in derartigen Thermometern mit Kohlensäure oder Stickstoff unter Druck gefüllt. Teils wegen der Nachwirkungserscheinungen des Glases, hauptsächlich aber wegen der Unsicherheit in der Korrektur für den herausragenden Faden sind Quecksilberthermometer bei höheren Temperaturen zunehmend unsichere Instrumente. Zu grossen Fehlern, eventuell zum Verderben des Thermometers, kann das Abdestillieren des Quecksilbers (siehe oben) führen.

Die Bestimmung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen sowie sehr kleiner Temperaturdifferenzen geschieht am besten auf elektrischem Wege. Das Erforderliche wird im Kapitel über elektrische Messungen besprochen werden.

Das Luftthermometer wird bei physikalisch-chemischen Arbeiten wohl relativ selten Anwendung finden. Es wird daher genügen über die Behandlung desselben sowie über einige Formen Litteraturcitate zu geben: Kohlrausch, Leitfaden 8. Aufl. S. 111, Winkelmann Handbuch der Physik. II, 2. S. 40, Holborn u. Day, Wied. Ann. 68, 817 und Drude's Ann. 2, 505, Langer und Meyer, Pyrochemische Untersuchungen (Braunschweig), Mensching und Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 1, 145.

Fünftes Kapitel.

Thermostaten.

Schmelztemperaturen. Da die meisten Vorgänge im Gebiete der physikalischen Chemie von der Temperatur in hohem Masse beeinflusst werden, so ist die Herstellung und Erhaltung konstanter Temperaturen eine Aufgabe, welche immer wieder gelöst sein muss, wenn Messungen von einigem Wert gemacht werden sollen. Es giebt hierzu zwei Prinzipien: man führt entweder mehr Wärme zu, als den unvermeidlichen Verlusten entspricht, und führt den Überschuss bei konstanter Temperatur ab, oder man sorgt