

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Neunzehntes Kapitel: Elektrische Temperaturmessung

den¹⁾, nur braucht man sich um die „mittlere“ Schicht nicht zu kümmern. Der Apparat (ähnlich wie Fig. 313) kann also aus nur zwei U-Röhren oder Bechergläsern bestehen, die durch ein Heberrohr verbunden sind. Nach Beendigung des Versuchs wird durch Analyse die Zu- oder Abnahme der Menge des fraglichen Stoffes in beiden Gläsern ermittelt.

Die Verwendung von Membranen und Diaphragmen ist auch hier zu verwerfen. Relativ am wenigsten Störungen scheinen Gelatine- und Agar-Gallerten zu verursachen. Vergl. z. B. Noyes und Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 5 (1901), Calvert, daselbst **38**, 535 (1901).

Neunzehntes Kapitel.

Elektrische Temperaturmessung.

Widerstandsthermometer. Sehr hohe und sehr niedrige Temperaturen, sowie kleine Temperaturdifferenzen, wie sie bei kalorimetrischen Bestimmungen, Gefrierpunktserniedrigungen etc. vorkommen, misst man am bequemsten auf elektrischem Wege entweder mit Hilfe von Widerstandsthermometern oder von Thermo-elementen.

Die Widerstandsthermometer beruhen auf der Tatsache, dass der elektrische Widerstand reiner Metalle mit steigender Temperatur um ca. 0.4% pro Grad zunimmt.

Die Gestalt der Widerstandsthermometer hängt von den speziellen Versuchsbedingungen ab und kann sehr mannigfaltig sein. Da die praktischen Widerstandsmessungen auf Vergleichen mit anderen Widerständen beruhen, so wird im allgemeinen der von der Temperatur abhängige Widerstand auf einen anderen zu beziehen sein, dessen Temperatur während der Messung konstant zu halten ist. Man kann sich die letztere Aufgabe dadurch erleichtern, dass man die konstanten Vergleichswiderstände aus einem Material herstellt, dessen Temperaturkoeffizient möglichst klein ist. In letzter Zeit sind solche Legierungen „Manganin“ und „Konstantan“ (vergl.

¹⁾ Über einfache Methode bei gefärbten Ionen siehe Nernst, Zeitschr. Elektrochem. **3**, 309; Dittrich, Zeitschr. physik. Chem. **29**, 481 (1899).

Seite 354) in den Handel gebracht worden, deren Temperaturkoeffizient fast Null ist.

Die Verbindungen zwischen den einzelnen Zweigen und die Zuleitungen zum eigentlichen Thermometerwiderstand müssen im Vergleich zu letzterem möglichst gut leitend sein. Die gutleitenden Metalle, Kupfer und Silber, haben aber einen starken Temperaturkoeffizienten, so dass es unter Umständen vorteilhaft sein kann, die Verbindungen nicht aus solchen, sondern aus schlechter leitenden Legierungen mit sehr kleiner Temperaturveränderlichkeit herzustellen.

Sämtliche Verbindungsstellen von verschiedenen Metallen müssen zur Vermeidung von Thermokräften durch (Öl-) Bäder auf konstante Temperatur gebracht werden oder so angeordnet sein, dass die Thermokräfte sich gegenseitig kompensieren. Aus diesem Grunde stellt man die Zuleitungen zum Thermometerwiderstand aus demselben Material (nur dicker) her. Um die Widerstandsänderungen der Zuleitungsdrähte, welche die Temperaturänderung teilweise mitmachen, zu kompensieren, bringt man dicht neben den Zuleitungsdrähten eine Drahtschleife (sog. Kompensator) aus demselben Material und denselben Dimensionen an, die in den Zweig eingeschaltet ist, welcher den konstanten Vergleichswiderstand enthält.

Die Widerstandsvergleiche erfolgt entweder nach dem elektrometrischen Kompensationsverfahren, welches Seite 393 besprochen ist, oder mittelst der Wheatstoneschen Brückenschaltung. Um etwaige thermoelektrische Kräfte im Galvanometerzweige möglichst unschädlich zu machen, lässt man das Galvanometer bis unmittelbar vor der Messung in sich geschlossen und zählt die Ausschläge von der Ruhelage des in sich geschlossenen Galvanometers. Um die erforderlichen Umschaltungen bequem machen zu können, dient der sog. thermoelektrische Schlüssel (Callendar), der aus vier federnden Lamellen (Fig. 314, *S*) besteht, die mit isolierenden Knöpfen (Kreise in der Figur) und metallischen Kontakten (schwarze Rechtecke) versehen sind. Die Art der Verwendung geht aus der Figur hervor. Hier sind *a*, *b*, *c*, *d* die vier Zweige der Wheatstoneschen Anordnung, *T* das Widerstandsthermometer, *W* der konstante Vergleichswiderstand; in demselben Zweige ist der Kompensator *K* eingeschaltet. *B* ist die primäre Stromquelle mit Regulierwiderstand, *R* ein Schleifkontakt, *G* das Galvanometer und *S* der thermoelektrische Schlüssel. Beim Niederdrücken von 1 wird zunächst der Galvanometerkreis bei 2 geöffnet, darauf bei 3 der Hauptstrom geschlossen und endlich bei 4 der Galvanometerkreis wieder geschlossen.

Die Temperaturempfindlichkeit kann verdoppelt werden, wenn

zwei gegenüberliegende Zweige gleichzeitig der Temperaturänderung ausgesetzt werden, wie in Fig. 314 durch punktierte Linien angedeutet ist.

Handelt es sich um die Messung von kleinen Temperaturdifferenzen, so benutzt man in zwei benachbarten Zweigen zwei identische Widerstandsthermometer. Falls das Galvanometer verschiedene Schaltungen gestattet, macht man dessen Widerstand möglichst gleich dem Widerstand eines jeden der 4 Zweige. Betragen die Temperaturdifferenzen weniger, als 0.001° , so sind nur hochempfindliche Galvanometer brauchbar.

Bei sehr kleinen Temperaturänderungen wird man den Ausschlag des Galvanometers ablesen können, statt den Widerstand zu

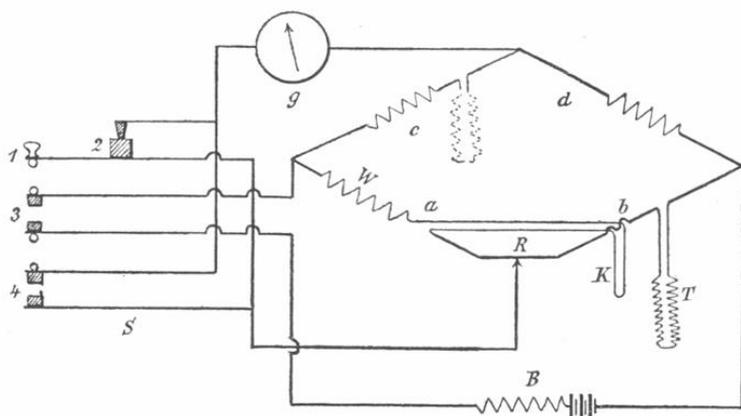


Fig. 314.

ändern; um dabei den Koeffizienten des Galvanometers jederzeit prüfen, resp. bestimmen zu können, bringt man in *b* einen kleinen Zuschaltewiderstand an, welcher der grössten zu messenden Temperaturänderung entspricht. Die beobachteten Temperaturen stellen sich dann als Verhältnisse von Galvanometerausschlägen dar, deren Einheit der durch den Zuschaltewiderstand hervorgebrachte Ausschlag ist. Die diesem entsprechende Temperatur muss besonders bestimmt werden.

Bei weniger genauen Messungen grösserer Temperaturunterschiede kann auch Wechselstrom (mit Telephon als Nullinstrument) benutzt werden. Die Zweige *c* und *d* können durch einen Messdraht gebildet werden, wobei die Temperaturen direkt auf der Skala des Messdrahtes notiert werden. Thermokräfte sind bei Wechselströmen nicht störend.

Das eigentliche Widerstandsthermometer besteht meist aus Eisen-, Nickel- oder Platindraht. Für höhere Temperaturen (bis ca. 1300⁰) kommt nur Platin in Betracht. Es muss sehr rein sein und wird vor dem Gebrauch (elektrisch) ausgeglüht. Man wird den Widerstand aus verschiedenen Gründen gross wählen, also dünne lange Drähte und Bänder verwenden. Für Messungen bei Temperaturen unter 500⁰ wickelt man den Draht auf einen Glas- resp. Glimmerrahmen oder ein Glimmerkrenz. Soll das Thermometer in leitenden Flüssigkeiten verwendet werden, so muss der Draht isoliert werden, wozu in erster Linie echter japanischer Lack geeignet ist; viel weniger widerstandsfähig und dauerhaft sind Überzüge mittelst Kautschucklösung und Zaponlack.

Bei höheren Temperaturen muss der Platindraht sorgfältig vor der Einwirkung von Flammgasen, sowie vor der Berührung mit siliciumhaltigen Stoffen geschützt werden.

Thermoelemente¹⁾. Die thermoelektrische Messung von Temperaturen und Temperaturdifferenzen ist technisch in vielen Hinsichten bequemer als die oben beschriebene, vor allem weil auf die sorgfältige Isolation nicht so grosses Gewicht gelegt zu werden braucht.

Von thermoelektrisch brauchbaren Kombinationen kommen für höhere Temperaturen (bis ca. 1700⁰) Platin gegen 10⁰/oiges Rhodium-Platin oder gegen 10⁰/oiges Iridium-Platin (ca. 10 Mikrovolt pro Grad) in Betracht. Für mittlere und niedrigere Temperaturen nimmt man Eisen-Konstantan (ca. 50 Mikrovolt pro Grad) oder Wismuth-Antimon²⁾ (ca. 100 Mikrovolt pro Grad).

Die elektromotorische Kraft wird entweder nach Seite 367 direkt mit dem Galvanometer gemessen (wobei man den Widerstand des Galvanometers möglichst gleich dem der Thermosäule machen muss, wenn grösstmögliche Empfindlichkeit erwünscht ist) oder nach dem Kompensationsverfahren (Seite 367 und 394). Für weniger genaue Messungen kann man direkt zeigende Spannungsmesser verwenden, deren Skala in Millivolt resp. in Grad Celsius geteilt ist. Derartige Spannungsmesser werden u. a. von Siemens und Halske, Charlottenburg, in vorzüglicher Ausführung geliefert.

1) Thermoelemente werden von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft.

2) Leichter zu bearbeiten resp. leichter in dünne Stäbchen zu giessen ist eine Legierung von 10 Teilen Wismuth und 1 Teil Antimon an Stelle des Wismuths, und eine Legierung von gleichen Teilen Antimon und Kadmium an Stelle des Antimons. Vergl. Paschen, Wied. Ann. 48, 275 (1893).

Die beiden Verbindungsstellen des Thermoelements mit dem Apparat zur Messung der E. K. müssen stets dieselbe Temperatur haben, die bekannt sein muss. Man umgibt sie mit Eis oder einem kleinen Ölbad, in welches ein Thermometer taucht.

Die Gestalt, in der Thermoelemente verwendet werden, ist äusserst manigfaltig und richtet sich nach den übrigen Versuchsbedingungen; zur Messung von Temperaturdifferenzen verwendet man z. B. zwei gleiche gegeneinander geschaltete Thermoelemente an. Das für höhere Temperatur angewandte Platin-, Platiniridium-, resp. Platinrhodiumelement besteht aus zwei ca. meterlangen Drähten, die an dem einen Ende im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen sind. Um die Lötstelle vor der Einwirkung von Flammgasen etc. zu schützen, schiebt man die Drähte in ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr; hierbei muss auf den einen Draht eine Porzellankapillare¹⁾ (oder billiger Thonpfeifenrohr) geschoben werden, um Berührung der Drähte zu verhindern.

**Aichung von Widerstandsthermometern und Thermo-
elementen.** Die Widerstandsthermometer müssen vor dem Gebrauch in Bezug auf einige Temperaturpunkte, innerhalb deren die zu messenden Temperaturen liegen, graduiert werden. Zur Aichung dienen anderweit bestimmte Siede- und Schmelzpunkte (s. w. u.). Es wird dies dadurch erforderlich gemacht, dass die Abhängigkeit des Widerstandes w von der Temperatur keine streng lineare ist; eine Gleichung $w = a + bt + ct^2$ oder $t = \alpha + \beta w + \gamma w^2$ pflegt zu genügen. Auch während des Gebrauchs muss die Aichung von Zeit zu Zeit wiederholt werden, da dauernde Widerstandsänderungen nicht ausgeschlossen sind.

Für die graphische Interpolation verfährt man zweckmässig so, dass man nicht die Beziehung zwischen w und t aufträgt, sondern nur die Abweichung von der linearen Beziehung; man wählt für diesen Zweck einen passenden Koeffizienten β , am besten so, dass für den höchsten Wert des beabsichtigten Temperaturumfanges die Abweichung Null ist, wobei sowohl positive, wie negative Abweichungen vorkommen können. Auf diese Weise wird die graphische Interpolation viel genauer, da ihre Fehler nunmehr von zweiter Ordnung gegenüber der Hauptgrösse werden. Ein derartiges Verfahren ist überall anzuwenden, wo die darzustellende Funktion eine solche bequeme Zerlegung gestattet.

¹⁾ Zu beziehen von der königl. Porzellanmanufaktur in Berlin.

Seien z. B. die folgenden Widerstände beobachtet:

t	w
0^0	11.25
50^0	12.78
100^0	14.39
150^0	16.10
200^0	17.95

so bilden wir eine Gleichung von der Form $t = \alpha + \beta w + \delta$, wo δ die graphisch aufzutragende Korrekionsfunktion ist; δ soll für $t = 0^0$ und $t = 200^0$ Null betragen. Dann ist $\beta = \frac{200}{6.70} = 29.85$ und $\alpha = -334.5$, so dass wir die Gleichung haben $\alpha + \beta w = [t] = -334.5 + 29.85 w$. Diese ergibt folgende Tabelle:

w	t	$[t]$	δ
11.25	0^0	0^0	0.0
12.78	50^0	47.0^0	3.0
14.39	100^0	95.0^0	5.0
16.10	150^0	146.1^0	3.9
17.95	200^0	200^0	0.0

und die Kurve Fig. 315.

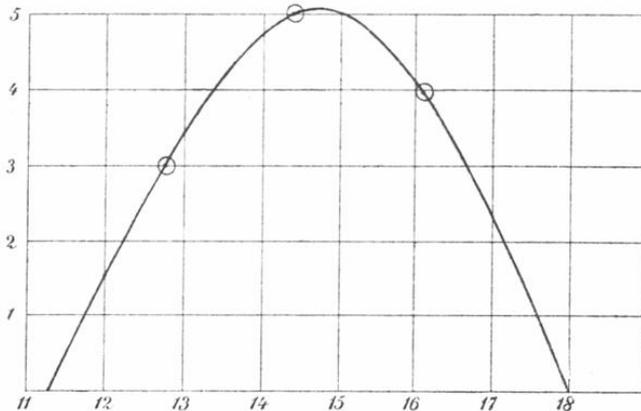


Fig. 315.

Um hiernach beispielsweise die Temperatur zu berechnen, welche dem beobachteten Widerstände $w = 15.00$ zugehört, berechnen wir $[t]$ aus der Gleichung $[t] = -334.5 + 29.85 w$ zu 113.3^0 und entnehmen aus der Kurve, dass bei $w = 15.00$ eine Korrektion von $+ 5.0^0$ zuzufügen ist, woraus sich $t = 118.3^0$ ergibt.

Die Aichung der Thermoelemente geschieht mutatis mutandis

genau ebenso, wie die der Widerstandsthermometer durch Bestimmung der E. K. bei einer Reihe bekannter Temperaturen. Es wird wiederum nur die Abweichung von der linearen Beziehung zwischen E. K. und Temperatur graphisch interpoliert.

Zur Herstellung genau bekannter Vergleichstemperaturen dienen zwischen -35° und $+450^{\circ}$ von der Reichsanstalt geprüfte Thermometer oder die Seite 71 und 72 angegebenen Fixpunkte. Da nach den neuesten Bestimmungen (Holborn und Grüneisen, *Drudes Ann.* 6, 123 (1901)) der normale Siedepunkt des Schwefels bei 444.8° der Wasserstoffskala liegt¹⁾, so müssen an den Seite 72 angegebenen Zahlen einige Korrekturen angebracht werden. Sie mögen daher an dieser Stelle nochmals angegeben werden. Hier wie weiter unten bedeutet *B* den korrigierten (Seite 120) Barometerstand in cm Quecksilber.

Siedepunkt von Anilin	$184.2^{\circ} + 0.51 (B - 76)$
„ „ Naphtalin	$218.0 + 0.58 (B - 76)$
„ „ Benzophenon	$306.0 + 0.63 (B - 76)$
„ „ Quecksilber	$356.9 + 0.75 (B - 76)$
„ „ Schwefel	$444.8 + 0.88 (B - 76)$

Für niedrigere und höhere Temperaturen kommen noch folgende relativ leicht zu bestimmende Fixpunkte in Betracht:

Siedepunkt von Sauerstoff	$-182.8 + 0.36 (B - 76)$
Schmelzpunkt von Äther	-117.6
„ „ Toluol	-102.0
Sublimationspunkt von Kohlendioxyd (in Gemenge mit Alkohol)	$-78.34 + 0.20 (B - 76)$
Schmelzpunkt von Quecksilber	-38.9
„ „ Kadmium	$+321.7$
„ „ Antimon	$+630.7$
„ „ Gold	$+1064$
„ „ Kupfer (bei Luft- zutritt)	$+1065$

Sämtliche Zahlen beziehen sich auf die Wasserstoffdruckzunahmeskala.

Beim Arbeiten bei tieferen Temperaturen sind Dewarsche Gefäße unerlässlich. Die Schmelzpunktbestimmungen bei höheren Temperaturen werden derart ausgeführt, dass das elektrische Thermometer (geschützt durch ein Porzellanrohr) in einen grösseren Tiegel

¹⁾ Dementsprechend muss es Seite 61 heissen: Die Angaben der B. A. Platinskala sind bei 450° um ca. 0.3° , bei 1000° um etwa 2° niedriger als die Angaben der Wasserstoffdruckzunahmeskala.

gebracht wird, der zum Teil mit dem betreffenden Metall gefüllt ist. Der Tiegel wird allmählich von aussen (am bequemsten mittelst einer elektrisch geheizten Nickel- oder Platinspirale) erwärmt, wobei man die E. K. resp. den Widerstand des Thermometers in regelmässigen Intervallen beobachtet. Während des Schmelzens des Metalls bleiben die Angaben des Thermometers eine Zeit lang unverändert; sie entsprechen dem Schmelzpunkt des betreffenden Metalls. Man beobachtet den Schmelzpunkt bei steigender und fallender Temperatur. (Vergl. auch Seite 180.)

Bei Thermoelementen kommt noch eine zweite Methode in Betracht, die insbesondere den sehr konstanten Schmelzpunkt des Goldes mit geringen Mitteln zu verwenden gestattet. Man zerschneidet das Thermoelement an der Lötstelle und schmilzt (im Gebläse) zwischen die beiden Enden ein Stückchen dünnen Drahtes aus chemisch reinem Gold. Das Ganze wird möglichst spannungsfrei in das Innere eines allseitig geschlossenen Tiegels gebracht, der allmählich von aussen geheizt wird. Man beobachtet dauernd die E. K. des Elements. Die höchste beobachtete E. K. im Moment der Stromunterbrechung (infolge Durchschmelzen des Goldes) entspricht dem Schmelzpunkt des Goldes.

Über Widerstandsthermometer vergl. Callendar, *Phil. Trans.* **178**, A, 171 (1887); Callendar und Griffiths, daselbst **182**, A, 43 und 119 (1891) (Vorsichtsmassregeln bei Siedepunktsbestimmungen); Chappuis und Harker, daselbst **194**, A, 37 (1900) (Beschreibung der Methode und Zusammenstellung der englischen Litteratur); Waidner und Mallory, *Phil. Mag.* [5] **48**, 1 (1899); Holborn und Wien, *Wied. Ann.* **56**, 360 (1895), **59**, 213 (1896); Holborn, *Drudes Ann.* **6**, 242 (1901) (Tiefe Temperaturen).

Über Thermoelemente vergl. Holborn und Wien, l. c.; Holborn und Day, *Wied. Ann.* **68**, 820 (1899); *Drudes Ann.* **2**, 517 (1900); **4**, 99 (1901) (Schmelzpunktsbestimmungen von Metallen); v. Steinwehr, *Zeitschr. physik. Chem.* **38**, 185 (1901); Hausrath (Dissertation, Göttingen 1901) (kleine Temperaturdifferenzen); Dewar und Flemming, *Phil. Mag.* [5] **40**, 95 (1895); Berkenbusch, *Wied. Ann.* **67**, 649 (1899) (Messung von Flammentemperaturen). Über registrierende elektrische Thermometer Stansfield (Methode von Roberts-Austen), *Phil. Mag.* [5] **46**, 59 (1898); Wildermann, *Zeitschr. physik. Chem.* **30**, 350 (1899); Callendar (vergl. Katalog der „Cambridge Scientific Instrument Company“ in Cambridge, England).