

# Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

# Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August 1896

Thermometrie

urn:nbn:at:at-ubi:2-7843

# Thermometrie.

# I. Entwickelung der Thermometrie.

Zur Messung der Temperaturen können principiell alle Veränderungen dienen, welche feste, flüssige, dampf- und gasförmige Körper beim Zuführen und Entziehen von fühlbarer Wärme erleiden, falls diese Zustandsänderungen innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls einerseits stetig verlaufen, anderseits hinreichend gross sind, um eine genaue Auswerthung zu ermöglichen und ferner genügend constant, um bei gleichen Temperaturen auch stets wieder denselben Betrag zu erreichen.

Trotz der unendlichen Zahl von Körpern und der grossen Mannigfaltigkeit der durch die Wärme erzeugten Erscheinungen besitzen wir zur Zeit doch noch keine praktisch leicht ausführbare Methode, welche gleichzeitig diesen unerlässlichen Bedingungen genügte und in dem ganzen Intervall der uns zugänglichen Temperaturen anwendbar wäre. Je nach der Natur des gewählten Körpers der zu beobachtenden Aenderungen und der für die Auswerthung derselben gewählten Einheiten ergeben sich für mehr oder weniger beschränkte Intervalle eine Reihe willkürlicher Scalen, die zunächst an einander angeschlossen, und deren Angaben vergleichbar gemacht werden müssen. Im Interesse der Vereinfachung aller auf Temperaturänderungen beruhenden Beziehungen ist schliesslich die an sich noch willkürliche Normalscala, auf welche alle anderen bezogen wurden, von der ihr noch anhaftenden und in der Natur des Körpers begründeten Individualität zu betreien, um zu einer von der thermometrischen Substanz ganz unabhängigen, absoluten Scala zu gelangen.

Sind auch gegenwärtig diese Aufgaben noch nicht im ganzen Umfange und in aller Strenge gelöst, so liegen doch bereits eine Reihe grundlegender Arbeiten vor, welche wenigstens in beschränkten Intervallen genaue und zuverlässige Temperaturmessungen, sowie eine Reduction derselben auf eine innerhalb gewisser Grenzen mit der thermodynamischen Scala übereinstimmenden Normalscala ermöglichen. Diese Untersuchungen, von V. REGNAULT in umfassender Weise begonnen, fallen alle in die letzten 50 Jahre, die früheren bieten meist nur noch historisches Interesse<sup>1</sup>) und kommen hier nur insofern in Be-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vergl. die folgenden Veröffentlichungen, durch welche eine Reihe von allgemein verbreiteten Irrthümern beseitigt wurden: H. GIESWALD, Lehre von der Thermometrie, Weimar 1861. — FRITZ BURKHARDT, Die Erfindung des Thermometers und seine Gestaltung im 17. Jahrhundert, Basel 1867. — FRITZ BURKHARDT, Die wichtigsten Thermometer des 18. Jahrhunderts, Basel 1871. — RENOU, Histoire du Thermomètre, Versailles 1876. — Scott, Brief

tracht, als dieselben zur Festlegung genauer Fixpunkte und bestimmter noch gebräuchlicher Temperaturscalen führten, oder eine kritische Verwerthung älterer Beobachtungen ermöglichen.

Das erste Instrument, welches einigermaassen vergleichbare Temperaturschätzungen gestattete, war unstreitig das von Galilei (nach Viviani 1593 erfundene), in Padua jedenfalls vor 1603 in den Vorlesungen benutzte Thermoskop¹). Später verbesserte Galilei dieses Instrument, theilte das Steigrohr in 100 Grade, ersetzte das Wasser durch Wein und machte meteorologische und physikalische Beobachtungen, wie aus dem Briefwechsel mit dem venetianischen Edelmanne Sagredo hervorgeht. Dieser veränderte das Thermometer in Form und Dimensionen, verglich während dreier Jahre 3 Exemplare von verschiedener Grösse und fand dieselben in vollkommener Uebereinstimmung. Sanctorius, Professor der Heilkunde in Padua, benützte das »instrumentum temperamentorum«, nachdem er das Messrohr schlangenförmig gewunden, zur Schätzung der Temperatur der Luft und der Körpertheile der Fieberkranken, ja sogar zu Versuchen über die von der Sonne und vom Monde ausgestrahlten Wärmemengen²).

Otto von Guericke bog das Messrohr um und liess durch einen in den offenen Schenkel eintauchenden Schwimmer die Standänderungen auf einen Zeiger übertragen. Im Jahre 1643 wandte Kircher statt Wein (oder mit Säuren vermischtes Wasser) Quecksilber an. Pascal bemerkte 1643, dass die Angaben vom Luftdrucke abhingen. Pater Schott suchte 1657 diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dass er beide Enden des Messrohres mit geschlossenen Kugeln versah; er muss somit als der Erfinder des Differentialthermometers angesehen wetden.

Wer zuerst statt der Ausdehnung der Luft diejenige einer Flüssigkeit zur Temperaturmessung verwendete und ob Galilei auch hier den Anfang gemacht hat, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt, jedenfalls bediente sich bereits im Jahre 1631 der Arzt Jean Rey eines auf der Ausdehnung des Wassers beruhenden Thermometers. Nach Antinori waren schon 1641 geschlossene Weingeist-Thermometer vorhanden. Galilei's Schüler, Grossherzog Ferdinand II. von Toscana, hat dieselben, wenn nicht erfunden, jedenfalls wesentlich verbessert Pater Daviso giebt 1654 eine genaue Beschreibung derselben. Hiernach hatte das Gefäss die Grösse einer Flintenkugel, das Messrohr war luftfrei und mittelst aufgeschmolzener Glastropfen getheilt. Instrumente ähnlicher Art, wie die in den »Saggi di naturali esperienze« beschriebenen, sind 1829 von Antinori aufgefunden und 1831 von Libri verglichen worden. Sie stimmten in ihren Angaben so gut überein, dass sie nur nach einem und demselben Normalinstrumente graduirt sein können. Da ferner der Eispunkt wie vor 200 Jahren bei

Notes on the History of Thermometers. Quart. Journ. of R. Met. Soc. X, pag. 167—172. (Auszug in Fortschr. d. Phys. 40 (3), pag. 573). — CLEVELAND ABBE, Treatise on Meteorological Apparatus and Methods. Rep. of the Signal Officer for 1887, part. II. — E. Gerland, Das Thermometer, Virchow u. Holtzendorff (20), No. 467, 1885. — R. Wolf, Handbuch der Astronomie, ihrer Geschichte und Literatur, I. Halbband, Zürich 1890, pag. 355.

<sup>1)</sup> Nach Castelli's Beschreibung bestand dasselbe zu jener Zeit aus einem Glasgefäss (von der Grösse eines Hühnereies), an welches ein ungefähr 2 Spannen langes Rohr von der Weite eines Strohhalmes geschmolzen war. Galilei erwärmte das Gefäss mit den Händen, tauchte dann das enge Rohr in ein mit Wasser gefülltes Glas und demonstrirte die Zusammenziehung der Luft bei der Abkühlung.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Diesen 1609 begonnenen Anwendungen und der von ihm 1646 gegebenen Beschreibung und Abbildung ist wohl die grosse Verbreitung dieser ersten Thermometer zu verdanken.

 $13\frac{1}{2}^{\circ}$  gefunden wurde und die von Luisi Antinori 1657 in Florenz eingerichteten, 16 Jahre umfassenden meteorologischen Beobachtungen dieselbe Mitteltemperatur ergaben, welche in Florenz von 1820—30 beobachtet worden ist, so schliesst Libri daraus, dass die Angaben dieser Instrumente im Laufe der Zeit keinerlei Aenderung erlitten haben. (Dies steht jedoch im Gegensatze zu seitherigen Erfahrungen an neueren Thermometern.) Ausser diesen Weingeistthermometern benützten die Mitglieder der Florentiner Akademie bei speciellen Versuchen bereits Quecksilberthermometer, ja sogar ein Maximum-Minimum-Thermometer, ähnlich demjenigen von Six.

Die Endpunkte der Scalen entsprachen ursprünglich den grössten Winterkälten und Sommerwärmen, später wurden als Fixpunkte die Temperatur einer Mischung von Eis und Salz und die Blutwärme benützt. Das Volumen eines Grades betrug ungefähr 0.002 bezw. 0.001 und bei empfindlichen 0.0001 des Gefässvolumens.

Ein solches Thermometer erhielt 1661 die Royal Society in England und Boyle liess sofort von seinem Assistenten Hooke ein ähnliches, aber oben offenes herstellen, bei welchem 1° = 0.0001 des Gefässvolumens entsprach. Solche offene Thermometer waren in England bis 1740 gebräuchlich und wurden erst durch die von Fahrenheit construirten, geschlossenen verdrängt. Aus dem Briefwechsel von Huygens mit der Royal Society geht hervor, dass Hooke, dessen Geschicklichkeit sehr anerkannt wird, 1665 zwar mit Beobachtungen über die Constanz des Eispunktes beschäftigt war, jedoch noch die Kellertemperatur als Fixpunkt benützte. Später begann er die Zählung vom Eispunkte aus, wie aus seiner 1668 erschienenen (1664 von der Censur genehmigten) Micrographia hervorgeht.

Huygens und nicht Halley 1) hat zuerst die Constanz des Siedepunktes des Wassers erkannt, denn 1665 schlägt er der Royal Society vor, den Volumina des Messrohres und des Gefässes ein bestimmtes Verhältniss zu geben und die Grade entweder vom Eispunkte oder vom Siedepunkte des Wassers zu zählen, »damit eine Zusendung der Thermometer nicht mehr nothwendig sei, um beobachtete Temperaturen zu vergleichen.«

Dalance<sup>2</sup>) gab 1688 eine Anleitung zur Graduirung der Florentiner Thermometer. Er räth 2 bestimmte Fixpunkte zu markiren und das Intervall in 20 gleiche Grade zu theilen, als unteren Punkt den Gefrierpunkt des Wassers, als oberen den Schmelzpunkt der Butter zu wählen, empfiehlt aber auch die Temperatur tiefer Keller als Ausgangspunkt zu nehmen. Er construirte ferner ein Luftthermometer, indem er das grosse zu ½ mit Quecksilber gefüllte kugelförmige Gefäss eines Heberbarometers zuschmolz. Aenderte sich auch bei diesem Instrumente gleichzeitig die Spannung und das Volumen der Luft, so war doch der Einfluss der Luftschwankungen beseitigt.

Ebenfalls in das Jahr 1688 fallen die Untersuchungen Halley's über die mittlere scheinbare Ausdehnung des Wassers, des Quecksilbers, des Weingeistes und der Luft zwischen den Temperaturen des gefrierenden und siedenden Wassers. Als thermometrische Substanzen empfiehlt er Luft und Quecksilber,

<sup>1)</sup> HUYGENS empfiehlt in einem anderen Briefe das Quecksilberthermometer zu physikalischen und meteorologischen Beobachtungen. Oeuvres complètes 4, pag. 327; V, pag. 228, 345, 360. Vergl. GERLAND: Zur Geschichte des Thermometers. Zeitschr. f. Instrkde. 13, 1893, pag. 340.

<sup>2)</sup> DALANCÉ, Traité des baromètres, thermomètres et notiomètres. Amsterdam 1688.

letzteres jedoch nur bedingt, der geringen Ausdehnung wegen. Anderseits macht er noch darauf aufmerksam, dass bei Barometerbeobachtungen auch die Temperatur gemessen werden müsse.

Auch Newton hatte, einer beiläufigen Bemerkung zufolge, schon 1680 die Wärme des siedenden Wassers als constant angesehen, aber erst 1701 berichtete er über seine Versuche, welche die Erwärmung der Körper betreffen und bei denen er sich eines Leinölthermometers bedient hatte. Den Gefrierpunkt des Wassers bezeichnete Newton mit 0, die Blutwärme mit 12 und fand den Siedepunkt des Wassers zwischen 33 und 34, so dass 1 Grad seiner Scale 3 Graden der Centesimalscala entspricht. Den Einfluss der Unregelmässigkeiten im Kaliber des Messrohres eliminirte Newton, indem er durch Eingiessen gewogener Quecksilbermengen die gleichen Volumina entsprechenden Strecken bestimmte und diese der Theilung zu Grunde legte.

Sehr grosse Verdienste um die Thermometrie erwarb sich in jener Zeit unstreitig Fahrenheit, dessen unermüdlichen und scharfsinnigen Bemühungen wir die Construction zuverlässiger und gut übereinstimmender Quecksilberthermometer verdanken1). Ursprünglich verfertigte er Weingeistthermometer, denen die Fixpunkte der Florentiner Thermometer zu Grunde lagen. Die Scala war in 180 Grade getheilt, der Nullpunkt lag in der Mitte. Der Astronom RÖMER scheint ihn bewogen zu haben, die Duodecimaltheilung beizubehalten, jedoch zur Vermeidung der negativen Zahlen den durch Mischung von Salmiak mit Eis und Wasser erhaltenen unteren Fixpunkt mit 0, die Blutwärme mit 24 oder besser mit 96 zu bezeichnen. Der Eispunkt fiel alsdann auf den Theilstrich 32. Seiner eigenen, 1727 in den Phil. Trans.2) veröffentlichten Abhandlung zu Folge hat FAHRENHEIT Quecksilberthermometer erst nach 1714 verfertigt und damit seine Untersuchungen über die Constanz des Siedepunktes des Wassers begonnen. Im Gegensatze zu der auch von Amontons ausgesprochenen Ansicht fand er, dass die Siedetemperatur des Wassers nicht constant sei, sondern mit dem Luftdruck variire. Er schreibt:

»Man kann hierauf ein Instrument gründen, mit welchem man, wenn nicht besser, doch eben so gut als mit dem Barometer den Luftdruck bestimmen kann«, und giebt die Zeichnung und Beschreibung eines projektirten Instrumentes. Danach hatte er die Absicht, das Messrohr von 0-96° zu theilen, dann eine Erweiterung einzuschalten, die bis 210° reichte und hierauf die Theilung wieder beginnen zu lassen, jedoch statt der Temperatur direkt die Barometerstände von 28-31 engl. Zollen aufzutragen. Er ist daher der Erfinder des Hypsothermometers. Da seine Quecksilberthermometer im siedenden Wasser nahe 212° zeigten, so setzte er fest, dass diese Zahl der Siedetemperatur des Wassers unter dem Drucke von 28" par. oder 29.8 engl. Zoll entsprechen solle und markirte den Siedepunkt bei diesem Drucke. Durch wiederholte und abgeänderte Versuche überzeugte er sich, dass Wasser zwar unter den Gefrierpunkt abgekühlt werden könne, im Momente des Gefrierens aber eine Temperaturerhöhung bis zum Schmelzpunkte eintrete. Vergeblich bemühte er sich die Weingeist- und Quecksilberthermometer in Uebereinstimmung zu bringen, gab den letzteren jedoch den Vorzug und stellte sie in grösster Vollkommenheit her. Die Kleinheit der Grade, die Vermeidung negativer Zahlen und die in der Duodecimal-

<sup>1)</sup> Die erste Anregung hierzu scheint ihm 1709 CHRISTIAN WOLFF gegeben zu haben.

<sup>2)</sup> No. 381, 382, 384.

theilung beruhenden Vorzüge seiner Scala, sind wohl die Ursachen ihrer Verbreitung und Beibehaltung bis auf den heutigen Tag.

Antoine Ferchault de Réaumur suchte 17301) wieder eine einfache Beziehung zwischen den Graden und dem Gefässvolumen herzustellen. Nachdem er mittelst eines calibrirten, geschlossenen Thermometers gefunden hatte, dass Alkohol, der zu 1 mit Wasser vermischt war, sein scheinbares Volumen durch eine Erwärmung von der Temperatur des frierenden Wassers bis zur Siedetemperatur desselben um 80 pro Mille vergrösserte, theilte er die Fundamentaldistanz in 80 Grade. Erst später erkannte er, dass das beobachtete Volumen nicht dem Siedepunkt des Wassers, sondern dem des Alkohols entsprochen hatte, sowie dass bei Benützung des Gefrierpunktes leicht Unterkühlungen eintreten können. Nollet veranlasste ihn (vielleicht schon im Jahre 1732) die Temperatur des schmelzenden Eises gleich Null zu setzen und den oberen Punkt mit 65 statt mit 80 zu bezeichnen. Da REAUMUR diese Aenderungen nicht bekannt gab und die nach seiner »Anleitung« bestimmten Fundamentalabstände um viele Grade von einander abwichen, so entstand dadurch, namentlich in den meteorologischen Beobachtungen, eine höchst bedauerliche Verwirrung, weil seine Thermometer auch ausserhalb Frankreichs grosse Verbreitung gefunden hatten 2).

DE L'ISLE<sup>3</sup>) verfolgte ungefähr gleichzeitig (1733 bezw. 1736) ebenfalls das Ziel, den Grad als Bruchtheil des Gefässes zu definiren. Er bediente sich jedoch des Quecksilbers als thermometrischer Substanz. Den Raum, welchen dasselbe bei der Temperatur des siedenden Wassers in einem genau ausgemessenen cylindrischen Gefässe und in einer durch Verschieben und Ausmessen eines Quecksilberfadens sorgfältig calibrirten Röhre einnahm, bezeichnete er mit 10000 (bezw. 100000) und fand, dass bei der Abkühlung auf die Schmelztemperatur des Schnees eine scheinbare Verkleinerung des Quecksilbervolums um 150 solcher Einheiten eintrat. Er theilte den Fundamentalabstand in 150 Grade, setzte jedoch den Siedepunkt gleich 0, den Eispunkt gleich 150.

Ducrest 4) machte 1740 auf die grossen, viele Grade betragenden Fehler des Siedepunktes und Gefrierpunktes der Thermometer von Reaumur aufmerksam. Er wählte die Temperatur des Kellers der Sternwarte zu Paris als den einen, die Temperatur des siedenden Wassers als den anderen Fixpunkt und verwandte Alkohol als Thermometerflüssigkeit. Er nahm an, dass, wenn Luft über dem Alkohol eingeschlossen sei, die Ausdehnung bis zum Siedepunkt des Wassers regelmässig ausfalle. Als Normaldruck wählte er 27" 9" Par. und berücksichtigte die Druckänderungen. Bei der Volumbestimmung verfuhr er wie DE L'ISLE, theilte aber die Distanz zwischen den Fixpunkten in 100 Theile. Später (1749) nachdem er die Constanz des Schmelzpunktes des Eises beobachtet hatte, wählte er diesen zwar als Fixpunkt, behielt aber seine Scala bei, indem er denselben = -10.4, den Siedepunkt = 100 setzte und das Intervall in 110.4 Grade theilte.

Einem von Linné geschriebenen Briefe zufolge (Arago, Oeuvres VIII, pag. 608-609) hat dieser zuerst die noch jetzt gebräuchliche Centesimalscala,

<sup>1)</sup> Mémoires de l'Académie. Paris 1730.

<sup>2)</sup> Aus LAVOISIER'S Vergleichungen in den Kellern der Sternwarte zu Paris geht hervor, dass R\u00e9AUMUR'sche Thermometer statt 9.38° h\u00e4u\u00efig 10.25°, also nahe einen Grad zu hoch zeigten.

<sup>3)</sup> Les thermomètres de mercure rendus universels. Mémoire pour servir à l'histoire et au progrès de l'Astronomie, pag. 267 ft.

<sup>4)</sup> Des cription de la méthode d'un thermomètre universel. 1740.

bei welcher der Eispunkt mit 0, der Siedepunkt mit 100 bezeichnet wird, angegeben und den Temperaturmessungen im botanischen Garten zu Grunde gelegt.

Celsius<sup>1</sup>) bestimmte 1736 die Ausdehnung des Quecksilbers, theilte den Fundamentalabstand in 100 Thle. und nannte den Siedepunkt des Wassers (bei 25" 3"" Par.) 0, den Eispunkt dagegen + 100. Auf Grund sorgfältiger eigener Untersuchungen und Vergleichungen empfahl Christin²) in Lyon 1740 die Quecksilberthermometer und 1743 (wie Linné) die jetzt gebräuchliche hunderttheilige Scala. Auf die Variationen des Siedepunktes mit dem Barometerstande nahm er ebenso wenig Rücksicht wie de l'Isle und Réaumur.

DE LUC<sup>3</sup>) hat das Verdienst, die Réaumur'schen Thermometer 1772 endgültig beseitigt zu haben. Zunächst wies er die schlechte Qualität der nach den Vorschriften von Réaumur hergestellten Instrumente nach, dann nahm er den im Jahre 1694 von Renaldini gemachten und inzwischen namentlich von Richmann und Nollet experimentell geprüften Vorschlag wieder auf, durch Mischung bestimmter Quantitäten eiskalten und siedenden Wassers eine Temperaturscala herzustellen. Er fand, dass die Angaben der Thermometer mit Quecksilberfüllung am besten mit dieser Scala übereinstimmten und ausserdem wegen der Kleinheit der specifischen Wärme und der guten Leitungsfähigkeit dieser Substanz auch am zuverlässigsten seien. Aus praktischen Gründen empfahl er, die von Fahrenheit und Réaumur benutzten Zahlen zur Eintheilung des Fundamentalabstandes beizubehalten, nur solle man den Siedepunkt des Wassers bei 27" pariser Zoll und 10° R. zum oberen Fixpunkt wählen.

Eine 1777 von der Royal Society berufene Commission, der Cavendish, Maskelyne und de Luc angehörten, setzte fest, dass wenn, wie Cavendish es wolle, der Siedepunkt im Dampfe bestimmt werde, der Punkt 212 einem Barometerstande von 29.8 engl. Zoll (756.91 mm), wenn das Thermometer aber in das Wasser eintauche, einem Barometerstand von 29.5 engl. Zoll (749.29) entspreche<sup>4</sup>).

Während einerseits durch die immer grössere Verbreitung der Quecksilberthermometer die genauere Messung der Temperaturen eingeleitet wurde, erhielt andererseits die Thermometrie eine neue Basis.

Bereits im Jahre 1699 hatte Amontons die Spannungszunahme der Luft bei der Erwärmung auf 100° bestimmt und erkannt, dass selbst ungleiche Luftmengen durch gleiche Erwärmung gleiche Spannkraft erhalten. Sofort machte er sich daran, auf dieses Princip gestützt, ein Normalthermometer herzustellen, damit alle Angaben auf eine feste Scala bezogen werden können. Sein Wunsch, mit dem von ihm 1703 construirten Thermometer dasjenige von DE LA HIRE vergleichen zu können, blieb leider unerfüllt.

Damit bei Temperaturänderungen nur die Spannung und nicht auch das Volumen variire, schlug Daniel Bernoulli vor, das Luftthermometer um eine horizontale Axe drehbar zu machen und stets so zu neigen, dass das Quecksilber im Manometerrohr auf derselben Marke einstehe.

¹) Abhandl. d. königl. Schwed. Ges. 4, 1742, pag. 197—203. Im 11. Bde. pag. 177 findet sich die Notiz, dass die von Celsius, Strömer u. Eckström in Schweden verfertigten Thermometer am Gefrierpunkt gemeiniglich 0°, am Siedepunkt 100 haben.

<sup>2)</sup> Ausführlich beschrieben im Almanach von Lyon vom Jahr 1745, auszugsweise schon 1743 in französischen und fremden Journalen.

<sup>3)</sup> Recherches sur les modifications de l'atmosphère 1722, part. 2, Chap. 2.

<sup>4)</sup> Später hat Shuckburg der Bequemlichkeit halber die 29·8 engl. Zoll auf 30" bei 50° F. abgerundet und es ist dadurch die Fundamentaldistanz um 0·2° vergrössert worden (Phil. Trans. 1779).

Ausser Tobias Mayer, in dessen Nachlasse sich ein 1755 von ihm verfertigtes Quecksilberthermometer vorfand, welches neben den üblichen Eintheilungen auch eine »Scala expansionum aeris« aufwies (an welcher der Eispunkt mit 1000, der Siedepunkt mit 1380 bezeichnet war) hat wohl nur LAMBERT zu jener Zeit die Bedeutung der Arbeiten Amontons erkannt und in vollem Umfange gewürdigt. Auch er zog aus der Ausdehnung der Luft die Folgerung. »dass der Grad 0 der Wärme der absoluten Kälte entspreche, bei der die Lust so dicht zusammenfalle, bis sich ihre Theilchen durchaus berühren«. Er kehrte zu der ursprünglichen Construction des Luftthermometers von Amontons zurück und berücksichtigte bei der Bestimmung der Ausdehnung der Luft zwischen den Temperaturen des schmelzenden Eises und des (unter 28" 5" par.) siedenden Wassers die Correctionen, wegen der gleichzeitigen Spannungsänderungen der Luft, der Ungleichheit des Calibers des Manometers und der Aenderung der Dichte des Quecksilbers durch die Temperatur. Auch der noch unbekannten Ausdehnung des Glases trug er dadurch Rechnung, dass er dem grösseren, noch nicht für die Ausdehnung corrigirten Werth des Ouecksilbers 0.370 den Vorzug gab, der überdies das Mittel hielt zwischen den von AMONTONS, von CRUCQUIUS und von Poleni beobachteten Werthen 1).

Aus seinen Vergleichungen von Thermometern mit calibrirten Röhren fand er im Gegensatze zu Amontons, dass die Ausdehnung des Alkohols wesentlich von der des Quecksilbers und der Luft abweiche und machte auf die hieraus sich ergebenden Thermometercorrectionen aufmerksam<sup>2</sup>). Die 1779 unmittelbar nach seinem Tode herausgegebene Pyrometrie muss daher als die erste wissenschaftliche Grundlage der Thermometrie angesehen werden.

Nach den Arbeiten von Lambert trat ein längerer Stillstand in der Thermometrie ein und später in gewissem Sinne sogar ein Rückschritt, indem zu Anfang des Jahrhunderts Gay-Lussac an Stelle des von Lambert angenähert richtig bestimmten Ausdehnungscoëfficienten der Luft den unrichtigeren Werth 0·00375 setzte, der nicht nur für die Luft und die sogen. permanenten Gase, sondern sogar für etwas überhitzte Dämpfe, also allgemein gelten sollte. Da Dalton in Folge eines Versehens zufällig zu demselben Werthe für die Ausdehnung der Luft gelangte, so wurde an der Richtigkeit dieser Resultate nicht gezweifelt, obschon Gilbert sehr bald das Versehen aufgedeckt und die Nichtübereinstimmung nachgewiesen hatte.

Erst Rudberg hat im Jahre 1837 nach zweckmässigeren Methoden die Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten und des Spannungscoëfficienten der Luft sehr sorgfältig aufs Neue durchgeführt und unter sich gut übereinstimmende,

<sup>1)</sup> Vergl. Lambert, Pyrometrie, pag. 47. CRUCQUIUS u. Poleni benutzten ihre graduirten Thermometer zu meteorologischen Beobachtungen. Sie fanden für die Ausdehnung der Luft zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises und des siedenden Wassers 0·411, 0·333, Amontons 0·417 u. T. Mayer 0·380.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Es erfordern daher die namentlich von Martin und von Swinden (Dissertation sur la comparaison du thermomètre. Amsterdam 1778, pag. 204—210. Positiones phisicae T. I. et II. Hardisso 1776) publicirten Tafeln zur Reduction der Scalen der älteren Thermometer eine Revision. Renou bemerkt ferner (Histoire du thermomètre, pag. 20), dass diesen Tafeln noch nicht die jetzt angenommenen Definitionen der Fixpunkte zu Grunde liegen. Aber selbst wenn alle diese Correkturen berücksichtigt werden, so bleiben dennoch, namentlich bei niedrigen Temperaturen (vergl. z. B. Gehler's Lex. 2, tom. 9, pag. 834) beträchtliche individuelle Abweichungen bestehen, die in der Verschiedenheit der angewandten Alkohole und in dem bei der Graduirung benützten Verfahren begründet sind.

aber wesentlich kleinere Werthe gefunden. Sein früher Tod hinderte ihn, die Untersuchungen auf andere Gase auszudehnen, doch war nun der Anstoss hierzu gegeben.

Im Jahre 1840 begannen Magnus in Berlin und Regnault in Paris gleichzeitig nach den von Rudberg angewandten Methoden ihre klassischen Bestimmungen über die Ausdehnung der Gase und Dämpfe, durch welche nicht nur die Resultate von Rudberg bestätigt, sondern auch wesentliche Abweichungen zwischen den Ausdehnungscoöfficienten von Gasen und Dämpfen und auch zwischen den Ausdehnungs- und Spannungscoöfficienten festgestellt wurden.

REGNAULT, dem in Folge eines besonderen Auftrages grössere Mittel zur Verfügung standen, erweiterte sein Programm. Er untersuchte die Zusammendrückbarkeit der Gase und deren Einfluss auf den Gang der Ausdehnung, verglich die Angaben verschiedener Gasthermometer mit denjenigen von Quecksilberthermometern und machte auf den Einfluss der chemischen Zusammensetzung sowie der physikalischen Behandlung auf den Gang der Ausdehnung des Glases aufmerksam. Auch die Ausdehnung des Quecksilbers namentlich in höheren Temperaturen wurde von ihm nach der von Dulong und Petit benutzten hydrostatischen Methode aufs Neue sorgfältig ermittelt, sowie auch die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten. Durch diese Epoche machenden Arbeiten schuf Regnault für die Thermometrie eine breite, erst in neuester Zeit, nach wesentlicher Verbesserung der Messinstrumente etwas erweiterte experimentelle Basis für die theoretische Reduction der verschiedenen Temperaturscalen und eröffnete die Möglichkeit, zu einer absoluten Temperaturscala zu gelangen.

Auch die Construction der Quecksilberthermometer, speciell der Stabthermometer, sowie die Messung der Temperaturen mit solchen erfuhren durch ihn, ISIDOR PIERRE und BERTHELOT unmittelbar und mittelbar eine wesentliche Förderung, die in Frankreich und England zu dem Bestreben der Mechaniker führte, die Construction der Instrumente so zu verfeinern, dass dieselben bis auf Bruchtheile von Zehntelgraden ohne weiteres richtige Resultate lieferten.

Andererseits waren zuerst von Bessel und Hallström, dann auch von Egen und Rudberg Methoden zur nachträglichen Berichtigung fertiger Thermometer angegeben, von Despretz und Egen die Verschiebungen der Fixpunkte studirt und von letzterem Tafeln zur Berechnung der Siedetemperatur des Wassers aus den Barometerständen berechnet, sowie der Einfluss der Variationen des äusseren und inneren Druckes auf die Angaben der Quecksilberthermometer nachgewiesen worden.

F. E. Neumann vereinfachte die von Bessel angegebene Methode zur genauen Calibrirung der Thermometer, berechnete theoretisch die aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase folgenden Correctionen zur Reduction der Angaben eines Quecksilberthermometers auf diejenigen eines Luft-thermometers, entwickelte die Theorie der Vergleichungen von Thermometern von wesentlich verschiedener Masse, sowie der Standänderungen der Quecksilberthermometer in Folge von Variationen des äusseren und inneren Druckes. Er hat das grosse Verdienst, durch seine mathematisch-physikalischen Vorlesungen in seinen Schülern den Sinn für präcise Messungen und theoretische Untersuchungen auch auf diesem Gebiete geweckt und die Wichtigkeit derselben hervorgehoben zu haben.

Während so die praktische Thermometrie vervollkommnet wurde, befestigten andererseits die Anfänge der mechanischen Wärmelehre ihre theoretische Grundlage.

Gestützt auf die bahnbrechenden Betrachtungen von CARNOT¹) 1824 hatte 1834 CLAPEYRON<sup>2</sup>) für umkehrbare Kreisprocesse eine im allgemeinen noch unbestimmt gelassene Temperaturfunction eingeführt, welche als Maass der Wirkungsgrösse der Wärme dienen sollte und für einzelne Fälle sogar den Werth derselben berechnet. H. von Helmholtz<sup>3</sup>) zeigte 1847 in seiner Schrift über die Erhaltung der Kraft, dass für die Gase jene Function C proportional der absoluten Temperatur sei. JOULE 4) bemerkte 1848, dass diese letztere dem Produkte der Temperaturfunction und dem mechanischen Aequivalente der Wärmeeinheit gleich und die Proportionalitätsconstante daher Eins sei. W. THOMSON machte nun den Vorschlag, die für alle Körper identische Temperaturfunction C, als Temperaturmaass zu wählen, den reciproken Werth derselben als CARNOT'sche Function zu bezeichnen und die absolute Temperatur als den Quotienten aus dem mechanischen Aequivalent der Wärmeeinheit und der Carnot'schen Function zu definiren. Nach W. Thomson ist die absolute Temperatur diejenige, für welche bei einem unendlich kleinen Kreisprocesse das Verhältniss der unendlich kleinen Temperaturerhöhung zur absoluten Temperatur dem Verhältniss aus der in Arbeit umgesetzten und der ganzen vom heissen auf den kalten Körper übertragenen Wärmemenge einfach gleich zu setzen ist<sup>5</sup>). Einen Körper einem vollständigen Kreisprocesse z. B. zwischen den Temperaturen des siedenden Wassers  $(T_0 + 100)$ und des schmelzenden Eises  $T_0$  zu unterwerfen und die gesammten dabei übertragenen, sowie die in Arbeit umgesetzten Wärmemengen genau zu messen, ist nicht möglich. Es kann daher die Graduirung eines Thermometers nicht direkt ausgeführt werden, indem man dasselbe nach einander in Wärmequellen taucht, deren Temperaturen so regulirt sind, dass bei der Ueberführung derselben Wärmemenge vom Kessel in den auf  $T_0$  gehaltenen Condensator  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{2}{100}$  . . . .  $\frac{99}{100}$ der bei dem Temperaturunterschiede  $(T_0 + 100) - T_0$  geleisteten Arbeit erzeugt wird. Eben so wenig sind hinreichend genaue experimentelle Grundlagen vorhanden, welche aus der Spannkraft und dem Volumen gesättigten Dämpfe die absoluten Temperaturen zu berechnen gestatten. Es mussten daher W. Thomson und Joule vorerst für einige Gase mit grösster Sorgfalt die Erwärmung bezw. Abkühlung beobachten, die in Folge der Abweichung der Gase vom idealen Zustande eintrat, wenn ohne Wärmeentzug bezw. Wärmezufuhr die Gase langsam von einer Stelle zu einer anderen überströmten, an welcher ein niedrigerer Druck herrschte; alsdann gelang es im Jahre 1854 W. Thomson<sup>6</sup>) unter Benutzung der Versuche von Regnault über die Compressibilität der Gase aus diesem umkehrbaren Kreisprocesse die Reduction eines Luftthermometers mit constantem Volumen zu berechnen. Danach würde ein Lufthermometer mit constantem Volumen bei 50° um 0.04° zu hoch zeigen. Jochmann7) wies jedoch

<sup>1)</sup> Neudruck in Ostwald's Classiker.

<sup>2)</sup> Journ. de l'école polytechnique XIV (1834), Pogg. Ann. 59, pag. 446. 1843.

<sup>3)</sup> Wissensch. Abhandl. I, pag. 37-40.

<sup>4)</sup> Siehe W. THOMSON, Edinb. Phil. Trans XX, pag. 279.

<sup>5)</sup> Vergl. Temperaturdefinitionen ROSENBERGER, Geschichte der Physik III, pag. 419—423. Braunschweig 1887—1890. — Sir WILLIAM THOMSON'S Heat. Edinb. 1880, pag. 43—44. — B. WEINSTEIN. Ueber die Reduction der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen No. 3 der metronomischen Beiträge der kais. Normal-Aichungs-Kommission. Berlin 1881.

<sup>6)</sup> W. THOMSON, Phil. Transactions 1853, 1854, 1863.

<sup>7)</sup> JOCHMANN, Beiträge zur Theorie der Gase, Programm des Kölnischen Real-Gymnasium. Berlin 1859. — SCHLÖMILCH, Zeitschr. für Mathematik und Physik, Bd. 5, pag. 24—39 und 96—131.

1859 auf einwurfsfreierem Wege nach, dass diese Werthe für ein Kohlensäurethermometer zutreffen würden, die Reductionen eines Luftthermometers jedoch nur etwa den zehnten Theil derjenigen eines Kohlensäurethermometers erreichen.

Durch die Gesammtheit dieser Arbeiten gelangte zu Ende der fünfziger Jahre die Thermometrie zu einem vorläufigen Ruhepunkte. Seit jener Zeit ist dieselbe in Folge weiterer, experimenteller und theoretischer Untersuchungen noch erheblich verfeinert und erweitert worden, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit der Messungen und Reductionen, als auch in Bezug auf das Temperaturintervall, in welchem nunmehr exakte Messungen ausgeführt werden können.

Während im Observatorium zu Kew vorgenommene langsame Kühlungen dahin führten, die thermischen Nachwirkungen nicht unwesentlich einzuschränken, gelang es anderseits auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen, (die im physikalischen Centralobservatorium zu Petersburg eingeleitet und in den Normal-Aichungskommissionen zu Wien und Berlin zunächst für das Intervall zwischen 0 und 100 und für die damals in Deutschland gebräuchlichen Thermometer aus Thüringerglas zu einem vorläufigen Abschlusse gebracht worden sind), den Einfluss der thermischen Nachwirkungen zu beseitigen. Dadurch erst wurde das Quecksilberthermometer ein zu genauen wissenschaftlichen Messungen brauchbares Instrument.

Die von der Normal-Aichungskommission zu Berlin ausgegangenen Anregungen zur Verbesserung der Construction der Thermometer, sowie die daselbst ausgeführten orientirenden, experimentellen und theoretischen, die Quecksilber-1) und Gasthermometer betreffenden Arbeiten<sup>2</sup>), bildeten den Ausgangspunkt für die mit grösster Ausdauer und schönstem Erfolge in dem internationalen Maass- und Gewichtsbureau und in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten, Untersuchungen<sup>3</sup>).

In Verbindung mit der Normal-Aichungskommission zu Berlin sind ferner im glastechnischen Laboratorium zu Jena nahezu nachwirkungsfreie Gläser hergestellt worden, welche genaue Temperaturmessungen nunmehr auch in der chemischen Industrie und in der ärztlichen Praxis ermöglichen. Durch die, von der kaiserlichen Seewarte zu Hamburg begonnene, von der Normal-Aichungskommission zu Berlin übernommene und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, sowie in der unter ihrer Oberaufsicht stehenden Thermometerprüfungsstation in Ilmenau fortgesetzte amtliche Prüfung ist die Thermometerfabrikation in Deutschland in nachhaltigster Weise gefördert und der Wissenschaft und Technik ein unschätzbarer Dienst erwiesen worden<sup>4</sup>).

Mehrjährige, in der Geological Survey erst in New Haven, dann in Washington

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> M. Thiesen, Vergleichungen von Quecksilberthermometern. — H. Wiebe, Ueber die Bewegungen der Fundamentalpunkte von Thermometern.

<sup>2)</sup> L. GRUNMACH, Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer. — B. WEINSTEIN, Ueber Reduction der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen. Metronomische Beiträge No. 3, herausgegeben von Professor Förster. Berlin 1881.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Vergl. die Arbeiten von Benoît Marek und Pernet in den 4 ersten Bänden der Travaux et Mémoires, sowie in den Procès-verbaux des Séances de 1885, und namentlich die speciellen Untersuchungen von Broch, Guillaume und Chappuis im V. und VI. Bande, sowie die thermometrischen Arbeiten von Pernet Jäger und Gumlich im 1. Bde. der wissenschaftlichen Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Berlin 1894.

<sup>4)</sup> Nach demselben Ziele strebt die am Harvard College in New Haven (Nordamerika) entstandene Thermometerprüfungsstation.

ausgeführte umfassende Untersuchungen¹) haben ferner eine wesentlich genauere Messung hoher Temperaturen angebahnt; ebenso auch Arbeiten, die in neuester Zeit von beiden Abtheilungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt veröffentlicht worden sind²).

Die Messungen niederer Temperaturen werden zur Zeit im internationalen Maass- und Gewichtsbureau noch weiter ausgebildet, während die grundlegenden gasthermometrischen Untersuchungen daselbst als abgeschlossen angesehen werden können und zu dem erfreulichen Resultate geführt haben, dass zwischen 0 und 100° die Temperaturscala eines Wasserstoffthermometers innerhalb weniger Tausendstelsgrade mit der thermodynamischen Scala übereinstimmt, d. h. so genau, als die letztere überhaupt zur Zeit als sicher gestellt angesehen werden darf<sup>3</sup>).

#### II. Die Flüssigkeitsthermometer.

Die Temperaturmessungen mittelst der Volumsänderung der Flüssigkeiten beruhen auf der Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung dieser Substanzen in den festen Körpern, in welchen sie sich befinden. Da die cubischen Ausdehnungen der festen Körper im Allgemeinen wesentlich geringer sind als diejenigen der Flüssigkeiten oder Gase, so werden steigenden Temperaturen auch relative Volumsvergrösserungen entsprechen, die entweder in einem cylindrischen Messrohre direkt zu beobachten, oder durch Wägung der ausgetretenen Flüssigkeitsmengen zu ermitteln sind. Zur Messung der Temperaturen und der Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen wird die erste der beiden Methoden angewendet; die letztere dient meist nur noch zur Bestimmung der Ausdehnung der Hülle mittelst der als bekannt angesehenen Ausdehnung des Quecksilbers, welches in diesem Falle fast ausschliesslich als thermometrische Flüssigkeit dient.

Es sei das Volumen, welches die Flüssigkeit bei der Temperatur des schmelzenden Eises im Gefässe und in dem damit verbundenen Messrohre einnimmt,  $V_0$ , und dasjenige des entsprechenden Hohlraumes der Hülle  $V_0$ , so ist

 $V_0' = V_0.$ 

Wird nun das Gefäss und das Messrohr nebst der darin befindlichen Flüssigkeit auf die Temperatur des gesättigten Wasserdampfes unter dem Normaldrucke von 760 mm (unter der Breite von 45° und im Niveau des Meeres) erwärmt, so ist, wenn F und H die mittleren cubischen Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit und der sie einschliessenden Hülle zwischen den so definirten Temperaturen von 0 und  $100^{\circ}$  bedeuten, das Volumen der in das Messrohr eingedrungenen Flüssigkeitsmenge  $V_0(1+100\,F)-V_0(1+100\,H)$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) CARL BARUS, On the thermoelectric Measurement of high Temperatures. Bull. of the U. S. Geological Survey No. 54. Washington 1889 und: Die Physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. Leipzig 1892.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. F. Wiebe, Ueber die Verwendung des Quecksilberihermometers in hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Instrkde., Juni 1890. — A. Mahlke, Ueber die Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur Herstellung hochgradiger Quecksilberthermometer. Zeitschr. f. Instrkde., December 1892. — H. F. Wiebe und A. Böttcher, Vergleichung des Luftthermometers mit Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas in Temperaturen zwischen 100 und 300°. Januar und Juni 1890. — Holborn und W. Wien, Ueber die Messung hoher Temperaturen. Zeitschr. f. Instrkde., August u. September 1892; Wied. Ann., Bd. 48.

<sup>3)</sup> Vergl. Ch. Ed. Guillaume, Traité pratique de la Thermométrie de précision. Paris 1889, pag. 261 und B. Weinstein, Metronomische Beiträge der kaiserl. Normal-Aichungskommission zu Berlin, No. 3 (4). 1881.

Wenn  $l_0$  und  $l_{100}$  die den Temperaturen 0 und 100 entsprechenden Lesungen am Messrohre bezeichnen und  $v_0$  das bei 0° zwischen je 2 aufeinander folgenden Theilstrichen begrenzte Volumen darstellt, so ist das Volumen der in das Messrohr eingetretenen Flüssigkeit auch gleich

$$v_0(l_{100}-l_0)(1+100\,\mathrm{H}).$$

Bei einer anderen wahren Temperatur T ist ferner

$$V_0(1+fT) - V_0(1+hT) = v_0(l_T-l_0)(1+hT)$$

wenn f und h die mittleren Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit und der Hülle zwischen den Temperaturen 0 und I, und  $l_0$  und  $l_I$  die entsprechenden Lesungen bedeuten.

Soll nun die beobachtete scheinbare Ausdehnung als Maass für die Temperatur dienen, so ist zu setzen:

 $t:100 = (l_T - l_0):(l_{100} - l_0).$ 

Diese Gleichung beruht aber auf folgenden Voraussetzungen:

- 1) dass gleichen Längen des Messrohres bei derselben Temperatur gleiche Volumina entsprechen,
- 2) dass keine Volumsänderungen durch Variationen des äusseren oder inneren Druckes eingetreten seien und
- 3) dass die den Temperaturen 0 und |100 entsprechenden Volumina einwurfsfrei beobachtet und als constant angesehen werden können. Sind diese Bedingungen sämmtlich erfüllt, so folgt aus obiger Gleichung für eine mit diesem Thermometer gemessene Temperatur t die Relation:

$$t = \frac{(l_T - l_0)}{(l_{100} - l_0)} \ 100 = T \frac{(f - h)(1 + 100 H)}{(F - H)(1 + h T)}.$$

Aus dieser Gleichung geht unmittelbar hervor, dass die Gangdifferenz zweier Flüssigkeits- oder Gasthermometer (aus derselben Glassorte) nicht von dem absoluten Werthe ihrer mittleren scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten abhängt, sondern von geden Aenderung, welche dieselben mit der Temperatur erleiden Aber selbst wenn die Ausdehnung gleichförmig wäre, so müssten doch, wie Poggendorff zeigte, stets an den abgelesenen Temperaturen wegen der Ausdehnung des Messrohres Correctionen angebracht werden. Sind die zur Berechnung der Ausdehnung aus den wahren Temperaturen erforderlichen numerischen Coëfficienten der Functionen bekannt, so lassen sich aus der obigen Formel die Abweichungen der Flüssigkeitsthermometer von einander und von der wahren Temperaturscala ableiten. Da jedoch kleine Verschiedenheiten in der Reinheit der Substanzen schon wesentliche Aenderungen im Gange der Ausdehnung herbeiführen können, so ist es zweckmässiger, diese Correctionen durch Vergleichung mit einem Normalgasthermometer, zu bestimmen, nachdem Sorge getragen wurde, dass die obengenannten Bedingungen möglichst erfüllt sind. Denn nur wenn die Beobachtungen an den Flüssigkeitsthermometern strenge vergleichbar gemacht sind und die Unveränderlichkeit der Angaben im Laufe der Zeit erzielt ist, haben diese direkt oder indirekt auszuführenden Vergleichungen einen bleibenden Werth.

Da Quecksilber das Glas nicht benetzt, innerhalb eines grossen Temperaturintervalles flüssig bleibt, eine geringe specifische Wärme, eine verhältnissmässig
gute Leitungsfähigkeit und eine sehr gleichförmige Ausdehnung besitzt und ferner
die geringsten Spuren einer Verunreinigung sofort an seinem physikalischen Verhalten erkennen lässt, so eignet sich dasselbe in erster Linie als thermometrische
Flüssigkeit. Für den praktischen Gebrauch kommen der Kleinheit der Dimensionen
und der Transportfähigkeit wegen als Normalthermometer fast nur Quecksilber-

thermometer in Betracht, da an denselben beide Fixpunkte, sowie die Calibercorrectionen jeder Zeit ermittelt werden können und bei zweckmässiger Behandlung des Instruments die Angaben hinreichend constant bleiben, um die feinsten Messungen zu gestalten.

Diese Vorzüge gehen den Alkoholthermometern sämmtlich ab, und es dienen daher dieselben nur noch zur Messung niedriger Temperaturen und zur Registrirung der Minima. Viel besser scheinen den im internationalen Bureau für Maass und Gewicht gemachten Erfahrungen zufolge die von Longuinine in Vorschlag gebrachten Toluolthermometer sich zu bewähren, die überdies den Vorzug besitzen, die Beobachtungen beider Fixpunkte zu gestatten.

# 1. Das Quecksilberthermometer.

Luftleere Quecksilberthermometer eignen sich vorzugsweise als Normalthermometer zur Messung von Temperaturen zwischen -39 und  $350\,^\circ$ . Entgegen allgemein verbreiteten Ansichten liefern dieselben bei richtiger Behandlung durchaus zuverlässige und streng vergleichbare Angaben. Ja selbst bis zu  $550\,^\circ$ können dieselben benützt werden, wenn oberhalb des Quecksilbers das Messrohr mit Stickstoft oder mit wasserfreier Kohlensäure so gefüllt wird, dass bei steigenden Temperaturen eine hinreichende Vermehrung des inneren Druckes eintritt, um das Sieden des Quecksilbers zu verhindern.

#### a) Construction.

Als Normalthermometer erster Ordnung sind nur Stabthermometer mit nicht zu enger, kreisrunder Capillare und ohne Emailstreifen zu wählen, bei denen Gefäss und Messrohr aus identisch derselben Glassorte (am besten aus Jenaer Glas 16 III oder 59 III, oder aus dem im Handel vorkommenden französischen Natronglase, dem sogen. verre dur) hergestellt sind. Die cylindrischen, nicht zu dünnwandigen Gefässe sind nach dem Vorgange Regnault's 1) aus passenden Rohrstücken anzufertigen (also nicht aus dem Messrohre zu blasen), damit die Wandungen gleichmässig dick sind und allzustarke Erhitzungen des Glases vermieden werden. Die Construction der Thermometer muss stets derart sein, dass sie eine vollständige Calibrirung, sowie eine Bestimmung des Gradwerthes ermöglicht. Um allzu grosse Längen zu vermeiden, können je nach Umständen unterhalb oder oberhalb des zu den Messungen dienenden Theiles des Messrohres oder auch beiderseits Erweiterungen von bestimmter Capacität eingeschaltet werden 2).

<sup>1)</sup> Relation des expériences pour déterminer les constantes qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, pag. 205. Vergl. auch J. J. PIERRE in Annales de chimie et de physique. Ser. III. Tome V, pag. 427.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bei dem von — 39 bis 100° reichenden Normalthermometer N der kaiserlichen Normal-Aichungskommission zu Berlin ist bereits im Jahre 1877 auf Vorschlag von Prof. THIESEN in der Nähe von 100° eine etwa 33° umfassende Erweiterung eingeschaltet worden, um bei nicht allzugrosser Länge das Thermometer dennoch in sich calibrirbar und fundamental bestimmbar zu machen. Metronomische Beiträge No. 3, pag. 9. Das Calibirungsverfahren von MARCK führte hierauf den Referenten 1879 auf die im internationalen Büreau für Maass und Gewicht eingeführte Construction Fig. 490, pag. 16, und später auf die nunmehr praktisch bewährten unten unter Fig. 491, pag. 16 abgebildeten Universalthermometer. Vergl. Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome IV, pag. 13 u. 14. Verhandl. der Physikal. Gesellschaft zu Berlin.Jahrgang 1885, No. 7. Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalischtechnischen Reichsanstalt Bd. 1, pag. 14, Berlin 1894.

Nachstehend sind einige der wichtigsten Formen von Stabthermometern nahe gleicher Dimension abgebildet.

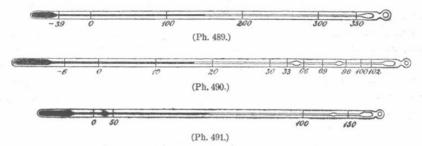


Fig. 489 stellt ein gewöhnliches von -33 bis  $+350^{\circ}$  reichendes, in halbe Grade theilbares Normalthermometer dar.

Fig. 490 veranschaulicht ein für metronomische Zwecke bestimmtes Thermometer, welches von -6 bis  $+102^{\circ}$  reicht, bei dem jedoch die Intervalle 33 bis 66 und 69 bis 96 durch Erweiterungen ersetzt worden sind. Es entsprechen die Intervale [-6.30]. [30.66] und [66.102] einander und ermöglichen eine Calibrirung sowie eine Theilung in Zehntelgrade.

Fig. 491 bezieht sich auf ein ebenfalls vom Referenten angegegebenes Thermometer, welches zu Messungen im Intervall 0 bis 100 dient. Zwischen 0 und 50° ist eine Erweiterung eingeschaltet, ebenso zwischen 100 und 150° und die Quecksilbermenge ist so bemessen, dass bei der Temperatur Null das Quecksilber bis zum Theilstrich 50° reicht, während der Siedepunkt auf 150° fällt. Alsdann ist das Thermometer im Intervalle zwischen 0 und 50 zu benützen. Sollen höhere Temperaturen gemessen werden, so wirft man einen Faden von 50° Länge in die oben am Capillarrohre angebrachte Erweiterung, so dass bei 0° das Quecksilber bis 0 und beim Siedepunkt bis 100 reicht, worauf die Temperaturen zwischen 50 und 100° gemessen werden können.

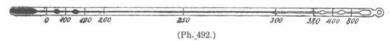


Fig. 492 entspricht dem etwas abgeänderten Universalthermometer. Dasselbe besitzt danach je 2 Erweiterungen diesseits und jenseits des Messrohres, (die mit den getheilten Zwischenstücken je 100° umfassen) und eine bei 0° bis zum Theilstrich 250 reichende Quecksilberfüllung. Dieses Thermometer gestattet 1) eine vollständige Calibrirung, 2) eine 3 malige Bestimmung des Fundamentalabstandes nach Abtrennung von Fäden von 50, 150 und 250° Länge, 3) die Messung aller Temperaturen von — 39 bis 300° mit demselben Stück der Capillare 1).

Aus den mit verschiedenen Quecksilbermengen beobachteten Fundamentalabständen ergiebt sich unmittelbar die mittlere scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Messrohre, woraus die Correctionen wegen herausragender Faden für das Instrument selbst abgeleitet werden können.

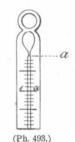
Um Spuren von Luft aus dem Gefässe oder dem Messrohre entfernen oder auch beliebige Quecksilbermengen abwerfen zu können, muss an dem oberen

<sup>1)</sup> Aehnliche Formen eignen sich vorzüglich zu dilatometrischen Zwecken, indem mit einem solchen Instrumente die Ausdehnung von Flüssigkeiten in grösseren Intervallen mit ein und demselben Messrohre bestimmt werden kann. Vergl. Scheel, Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. Wied. Ann. Bd. 47, pag. 440 bis 465.

Ende das Capillarrohr in einer birnförmigen Erweiterung endigen und (wie in Fig. 493 bei a ersichtlich) vor der Einmündung etwas verengt werden. Diese Verengung hindert das Zurückfallen der Fäden, während sie der Vereinigung kein Hinderniss entgegenstellt.

Bei *Einschlussthermometern*, die zu genauen Messungen dienen sollen, ist besonders darauf zu achten, dass die Capillarröhren nicht zu platt gedrückt

werden, denn ist der Querschnitt des Lumens linsenförmig, so bilden sich die Kuppen unregelmässig aus und verursachen bei sinkenden Temperaturen ein sprungweises Zurückweichen des Fadens, den sogen. todten Gang, der bis zu 0.06° ansteigen kann. Um der Milchglasscala eine feste Unterlage und doch eine gewisse Beweglichkeit zu geben, wird bei der zuerst von R. Fuess ausgeführten Construction die Scala durch eine am oberen Ende des Umschlussrohres eingesetzte Feder sanft gegen eine am unteren Ende eingeschmolzene becherförmige Unterlage gepresst. Unter allen Umständen muss das untere Ende der Scala gestützt werden; blosses



Ankitten hindert nicht, dass die Scala nach Abbröckeln des Kittes bei Erwärmungen lose wird, was zu scheinbaren Fixpunktänderungen Veranlassung giebt.

Auch bei Einschlussthermometern lassen sich Erweiterungen im Messrohre und am Ende desselben anbringen und so die Thermometer besonderen Zwecken anpassen.

Zu Normalthermometern sollten nur Capillarröhren mit möglichst gleichmässigem Caliber verwendet, die Theilungen jedoch nicht dem Caliber angepasst werden, sondern gleichförmig fortschreiten, da die Calibercorrectur selbst von den besten Verfertigern doch nur annähernd (d. h. bei in Zehntelgrade getheilten Thermometern etwa bis auf einige Hundertstelsgrade) erzielt wird und alsdann die doch nothwendige Calibrirung ausserordentlich erschwert. Aus diesem Grunde ist das von de L'Isle auf gewöhnliche Thermometer, von Regnault aber auch auf Normalthermometer angewandte Verfahren durch einen Quecksilberfaden erst die Längen festzustellen, welche gleichen Voluminaentsprechen und diese dann, jede für sich, gleichförmig zu theilenganz zu verwerfen, weil an den Grenzen sprungweise Aenderungen der Intervalle auftreten, die besonders bei Differentialbeobachtungen recht störend wirken. — Besser ist es, die Sorgfalt auf die Auswahl der Röhren und auf die Verringerung der Theilungsfehler zu verwenden, damit von der Bestimmung der letzteren Abstand genommen werden kann.

Bei Thermometern, die nur praktischen Zwecken dienen sollen, ist es dagegen angezeigt, die Scala dem Caliber anzupassen, dabei jedoch einer graphischen Construction die stetig verlaufenden Correctionen zu entnehmen und der Theilung zu Grunde zu legen.

Um Irrungen bei den Ablesungen möglichst auszuschliessen, ist es zweckmässig, die gleichförmigen Theilungen stets wenigstens angenähert nach Bruchtheilen von Graden fortschreiten zu lassen.

Quecksilberthermometer eignen sich auch vorzüglich als Maximumthermometer. Wird ein kleiner Quecksilberfaden von bestimmter Länge durch eine kleine Luftblase abgetrennt, so wird derselbe bei steigender Temperatur durch die Spannung der Luft vorwärts geschoben, während er bei sinkender Temperatur in Folge der Reibung stehen bleibt und so das Maximum angiebt. Durch leichtes Schwingen des Thermometers lässt sich der Faden wieder in die Nähe der Quecksilbersäule bringen. Diese sehr bequemen und zuverlässigen Maximumthermometer haben die von Rutherford angegebenen verdrängt, bei welchen ursprünglich ein

Eisenstift, später ein, mittelst einer Glasfeder an die Wandungen der Capillare sich anlehnendes Glasröhrchen (mit einem Eisenstift im Innern) als Index diente, der mittelst eines Magneten nach der Beobachtung wieder bis zur Quecksilbersäule zurückgeführt wurde.

Ein anderes, vielfach gebräuchliches Quecksilber-Maximumthermometer beruht auf der oben bereits erwähnten Thatsache, dass Quecksilberfäden an Stellen, wo der Querschnitt sich plötzlich verringert, sehr leicht abreissen. Verengt man daher die Capillare nahe am unteren Gefässe sehr stark, oder schmilzt man daselbst ein Glassplitterchen ein, so reisst dort der Faden bei sinkender Temperatur und bleibt bei der Maximaltemperatur stehen. Auch hier genügt die beim Schwingen des Thermometers auftretende Centrifugalkraft, um den Widerstand zu beseitigen und das Quecksilber wieder zu vereinigen.

Diese beiden Formen von Maximumthermometern haben sowohl in der Meteorologie als Stationsthermometer, als auch in der ärztlichen Praxis als Fieberthermometer Eingang gefunden und sich vortrefflich bewährt.

# b) Calibrirung.

Bei constanter Temperatur sollten gleichen Intervallen des Messrohres auch gleiche Volumina entsprechen. Da diese Bedingung in aller Strenge selbst dann nicht erfüllt ist, wenn der Verfertiger die Theilung dem Rohre anpasste, so muss das fertige Instrument calibrirt werden. Dies erfordert die Ausmessung der Länge von Quecksilberfäden, welche um gleiche Strecken verschoben werden

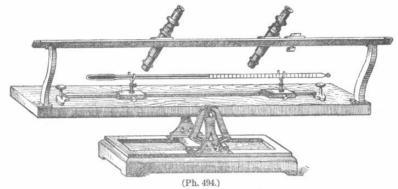
Zur Abtrennung der Fäden dient folgendes Verfahren:

Man neigt das Thermometer, lässt das Quecksilber aus dem Gefässe theilweise in das Messrohr fliessen, dreht es dann rasch erst in die vertikale, dann in die horizontale Lage und klopft mit dem Zeigefinger der rechten Hand in beiden Stellungen leise gegen das obere Ende des Thermometers. Enthält das Quecksilber im Messrohre nur eine Spur von Luft, so trennt sich ein Faden ab, andernfalls wiederholt man die Operationen, bis es gelingt, die in dem Gefässe stets vorhandenen, äusserst kleinen Luftmengen an irgend eine Stelle des Messrohres zu schaffen. Hat der einmal abgetrennte Faden nicht die gewünschte Länge, so kann dieselbe nach vorsichtiger Vereinigung des Quecksilbers durch Erwärmen oder Abkühlen beliebig vergrössert oder verkleinert werden, weil die Trennung meist an der Stelle erfolgt, wo die Vereinigung stattgefunden hat. Mit einiger Geduld und Uebung erlangt man bald die erforderliche Geschicklichkeit, um Fäden von bestimmter Länge selbst in Thermometern abzutrennen, die am oberen Ende keine Erweiterung besitzen. Ist eine solche vorhanden, so kann durch Abwerfen von Quecksilber in das obere Gefäss, der Faden beliebig verkürzt oder durch Zertheilen und partielles Herausholen des in der Erweiterung befindlichen Quecksilbers verlängert werden. Das Abtrennen der Fäden durch Erhitzen einer Stelle des Messrohres mittelst einer kleinen Flamme ist daher nie nothwendig und schon desshalb zu vermeiden, weil dadurch leicht dauernde Aenderungen des Calibers an den betreffenden Stellen herbeigeführt werden können.

Zur Ablesung der Fadenenden kann bei Einschlussthermometern eine mässig vergrössernde Lupe angewandt werden, nur ist behufs Vermeidung der Parallaxe darauf zu achten, dass die in unmittelbarer Nähe der Kuppe befindlichen Theilstriche nicht gebrochen, sondern gerade erscheinen. Bei Stabthermometern ist es zweckmässiger, sich eines schwach vergrössernden Mikroskopes zu bedienen, welches an einem Schlitten befestigt, parallel zu sich selbst in der Richtung der

Längsaxe des Thermometers verschiebbar gemacht ist. Dieses selbst wird mittelst y-förmiger Supporte parallel der Gleitschiene in deutliche Sehweite gebracht.

Werden die Fadenlängen an denselben Stellen in den beiden Lagen »Theilung vorn« und »Theilung hinten« beobachtet, so ist der Mittelwerth von etwaigen parallactischen Fehlern befreit. Variirt das Lumen beträchtlich, so bewirkt der Unterschied der Capillardrucke eine langsame Verschiebung des



Fadens, dasselbe ist der Fall, wenn das Messrohr merkliche Mengen von Luft enthält. Durch Neigen des um eine horizontale Axe drehbaren Brettes, auf welchem die Gleitschiene und die Supporte befestigt sind, können die Fäden in jeder Stellung zum Stehen gebracht werden. Die Beobachtung langer Fäden wird sehr erleichtert, wenn ausser dem mit einer Feinstellung versehenen Mikroskop noch ein zweites, verschiebbares angewandt wird. Allen diesen Bedingungen entspriaht der oben in Fig. 494 abgebildete im Wesentlichen vom Referenten angegebene Calibrirapparat.

Bei den Beobachtungen empfahl F. E. Neumann die Fäden erst von unten bis oben und dann von oben bis unten zu verschieben, beim Hingang das untere Ende der Fäden nahe an den unteren Hauptpunkt, beim Rückgang das obere Ende nahe an den oberen Hauptpunkt zu bringen. Das Mittel der Einstellungen ist alsdann vom Einflusse allfälliger Temperaturänderungen befreit und symmetrisch zur Mitte des Intervalles.

In der folgenden Tabelle sind in Columne 1 und 2 die Mittelwerthe von Beobachtungen an einem zu chemischen Zwecken bestimmten, in ganze Grade getheilten Thermometer für einen Faden von 50° zusammengestellt.

Tafel I.

Sung Lesung Faden-Correction der tion v. d. Haupt

Lesung unten	Lesung oben 2	Faden- länge 3	der	tion v.	Correction. d. Haupt- punkte 6	Reducirte Correc- tionen 7	Transform. Correctionen 8	GRAD- WERTH'S Correct.	2000
-0·15°	50·13°	50·28°	- 2·52°	-2·52°			- 0.96°	- 0.34°	- 1·30°
50·80°	99.23 °	48·43°	- 0.67°	-3·19°	- 3·18°	$-3.18^{\circ}$		- 0.67°	- 0.67°
101·44°	148·81°	47·37°	+0.39°	-2·80°		$-2.82^{\circ}$	+ 2.01°		1,55
151·72°	198.68°	46.96°	+0.80°	-2·00°	- 2·04°	$-2.04^{\circ}$	+ 4.46°	-1.34°	+ 3·12°
201·81°	248·44°	46.63°	+ 1.13 6	-0.87°		- 0.89°			The state of the s
251·74°	298·64°	46.90°	+0.86°	-0.01°	0°	00	+ 9.85°	- 2·01°	$+7.84^{\circ}$
	Mittel	47·76°							

Die Columnen 3 und 4 enthalten die Fadenlängen und deren Mittelwerth, sowie die negativ genommenen Ueberschüsse der ersteren über den letzteren, welche unmittelbar die den einzelnen Intervallen entsprechenden Calibercorrectionen darstellen. Durch successive Addition derselben ergeben sich die in Columne 5 enthaltenen Correctionen der gesammten von 0 ab gerechneten Intervalle, also die gesuchten, an den einzelnen Lesungen anzubringenden Caliber-Correctionen.

Bessel hat 1826 (Pogg. Ann. 6, pag. 287) bereits bemerkt, dass diese Methode eine Anhäufung der zufälligen Beobachtungsfehler bedinge, die vermieden werde durch Combination von Beobachtungen mehrerer Fäden von verschiedener Länge, die um dieselben Strecken verschoben werden.

Die durch ihre mehrfachen Annäherungen etwas umständliche Rechnung ist von A. v. Oettingen¹) und von Thorpe und Rücker²) nicht unwesentlich vereinfacht worden. Sind die Fäden so abgetrennt, dass ihre Längen Multipla der Strecken darstellen, um welche sie verschoben werden, so führt, wie F. E. Neumann zeigte, eine übersichtliche Rechnung zu einer vollständigen Auswerthung der Beobachtungen. Dasselbe Resultat wird in noch einfacherer Weise erzielt, wenn nach Thiesen's³) Vorschlage die Beobachtungen nicht auf die Hälfte beschränkt, sonden möglichst vollständig angestellt werden.

Nach dieser letzteren Methode ausgeführte Beobachtungen mit Fäden von  $100^\circ$  und  $200^\circ$  Länge, die um  $100^\circ$  verschoben wurden, ergaben folgende Resultate:

F	aden von 100°			Faden von 200	)°
unten -2.40°	oben 102·28°	Differenz 104.68°	unten —1.38°	oben 201·46°	Differenz 202.84°
100·04°	200·20°	100·16°	101·36°	298·93°	197·57°
200.53°	299·78°	99.25°			

In der oberen Hälfte (a) von Tafel II sind die Ueberschüsse der beobachteten Fadenlängen über die nominellen Intervalle 100° bezw. 200° übersichtlich zusammengestellt.

Tafel II.

	(a) I. An	näherung			(b) II. Annäherung					
oben	100°	200°	300°		100°	200°	300°			
unten 0° 100°	+4.68°	+ 2·84° + 0·16°	- 2·43°		+ 1·24° (+2) — 6	+ 0.70° (-1) - 6 + 1.37° (-1) + 7	+ 0.82° (+1) + 6			
200°			— 0·75°				$+1.30^{\circ}$ $(-2)-0$			
(c) ¥	[0.100]	[100.200]	[200:300]	(d)	[0.100]	[100.200]	[200.300]			
[0·100] [100·200] [200·300]	±0° -4.52° -5.27°	+ 4.52° ± 0° - 0.91°	+5.27° +0.91° ±0°		±0° +0·13° +0·12°	- 0·13° ± 0° - 0·07°	- 0·12° - 0·07° ± 0°			
Σ δ Δ	- 9·79° - 3·26° - 3·26°	+ 3.61° + 1.20° - 2.06°	+ 6·18° + 2·06° ± 0°	Σ' δ' Δ'	+ 0.25° + 0.08° + 0.08°	- 0.20° - 0.06° + 0.02°	- 0.05° - 0.02° ± 0°			

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) A. v. Oettingen, Ueber die Correction der Thermometer. Dorpat 1865 (enthält verschiedene Calibrirungsmethoden). Thorpe und Rücker, Zusammenstellung der Resultate von Calibrirungen nach verschiedenen Methoden. Rep. of the Committee on the Methods employed in the Calibration of Mercurial Thermometers. Ann. Rep. of British Association. Southampton 1882.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. WILD, Bericht über die Arbeiten zur Reform der schweizerischen Urmaasse. Zürich 1868 und E. Dorn, Schriften der physikal.-ökonom. Gesellschaft zu Königsberg. Jahrg. XIII. 1872.

<sup>3)</sup> THIESEN, Carl Rep. für Ex. Physik XV. 1879, pag. 285-299, 677-681. München 1879.

Jeder dieser Werthe entspricht der rechten Seite einer Gleichung von der Form:

 $\lambda - (x_o - x_u) = (l_o - l_u) - [o - u],$ 

wo  $l_o$  und  $l_u$  die obere und untere Lesung in der Nähe der Theilstriche o und u,  $x_o$  und  $x_u$  die entsprechenden Calibercorrectionen und  $\lambda$  den Ueberschuss der wahren Fadenlänge über das nominelle Intervall [o-u] bedeuten.

Alle mit demselben Faden gemachten Beobachtungen enthalten dasselbe  $\lambda$ ; die  $x_o$  und  $x_u$  beziehen sich eigentlich auf die genauen Stellen, an denen die Lesungen gerade stattfanden, sie können aber in erster Annäherung überall als für die Theilstriche o und u geltend angesehen werden. Es sind somit mehr Gleichungen als Unbekannte vorhanden. Neumann und Thiesen wendeten die Methode der kleinsten Quadrate nicht auf die direkten Beobachtungsergebnisse an, sondern erst auf die Differenzen je zweier aufeinander folgender Fadenlängen und eliminirten dadurch vorerst die mit  $\lambda$  bezeichneten wahren Ueberschüsse derselben über die nominellen Intervalle<sup>1</sup>).

Aus den beobachteten Fadendisterenzen lassen sich, wenn alle im Principe möglichen Beobachtungen vorhanden sind, direkt die relativen Correctionen aller Intervalle untereinander und somit auch die gegenüber dem mittleren, als Einheit zu wählenden, ableiten, im anderen Falle kann dies je nach der Anordnung der Beobachtungen strenge oder durch successive Annäherung mittelbar geschehen.

Da aus der Verkürzung des Fadens hervorgeht, dass das Rohr sich oben erweitert, so folgt aus der Tafel II(a) beispielsweise, dass das dem Intervall  $[100\cdot300]$  entsprechende Volumen um  $5\cdot27^{\circ}$  grösser ist, als dasjenige des Intervalles  $[0\cdot200]$ , oder, dass (nach Weglassung des gemeinsamen Mittelstückes  $[100\cdot200]$ ).

 $\frac{v}{[200\cdot300]} = \frac{v}{[0\cdot100]} + 5 \ 27^{\circ}.$ 

Werden daher in Tafel II a in der Richtung des Pfeiles je die unteren Werthe von den oberen abgezogen, so ergeben sich, da andererseits

$$v_{_{[0:100]}} = v_{_{[200:300]}} - 5.27\,^{\circ}$$

und da ferner jedes Intervall sich selber gleich ist, die in der Tafel II(c) zusammengestellten Vergleichungen aller Intervalle.

Messungen mit einem zu grossen Maassstabe erfordern nun eine positive Correction. Es entsprechen somit die vertical untereinander stehenden Zahlen den relativen Correctionen des am Kopfe angegebenen Intervalles in Bezug auf alle Intervalle. Die Mittelwerthe  $\delta$  sind daher die Correctionen der einzelnen Röhrenstücke gegenüber dem Mittelwerthe aller und die successiven Summen  $\Delta$  entsprechen den vom unteren Endpunkt der Scala an gerechneten Correctionen der oberen Punkte.

Werden an den Lesungen diese Calibercorrectionen angebracht, so erhält man die Werthe, die ein vollkommen cylindrisches Rohr von mittlerem Querschnitte geliefert hätte. Die Abweichungen der corrigirten Fadenlängen von dem Mittelwerthe derselben geben ein Maass für die Güte der Beobachtungen und gestatten die Genauigkeit dieser, sowie der Correctionen zu berechnen.

<sup>1)</sup> Je grösser die Zahl der Hauptpunkte, desto geringer ist der Einfluss dieser bewussten Abweichung von dem strengen Verfahren. Bei wenig überschüssigen Beobachtungen treffen andererseits die der Methode der kleinsten Quadrate zu Grunde liegenden Voraussetzungen nicht zu.

Da die uncorrigirten Fadenlängen um 5° von einander abweichen, fallen die Enden derselben nicht so strenge mit den Hauptpunkten zusammen, dass die gefundenen Correctionen ohne weiteres benutzt werden können. Eine unter Berücksichtigung der in Tafel I Columne 5 enthaltenen Correctionen der Zwischenpunkte gezogene Curve diente zur graphischen Interpolation der an den einzelnen Lesungen anzubringenden Verbesserungen. Ein Vergleich der in der Tafel II unter (a) und (b) einander gegenüber gestellten Werthe zeigt, dass zwar die corrigirten Fadenlängen im Maximum nur um  $0.07\,^{\circ}$  von den Mittelwerthen abweichen, jedoch aus dem angeführten Grunde noch einen systematischen Gang aufweisen. Die Rechnung mit den corrigirten Fadenlängen, in II. Annäherung nochmals durchgeführt, liefert die den Correctionen  $\Delta$  noch hinzuzufügenden Verbesserungen  $\Delta'$ ; die definitiven Correctionen der Hauptpunkte sind daher:

$$x_{100} = -3.18^{\circ}$$
  $x_{200} = -2.04$ 

Die mit Hilfe dieser Zahlen in II. Annäherung verbesserten Fadenlängen stimmen nunmehr, wie die in Klammern gesetzten in Hundertstelgraden ausgedrückten Abweichungen vom Mittelwerthe beweisen, wesentlich besser überein.

Es ist nun zweckmässig, die Calibercorrectionen der häufig zu beobachtenden Fixpunkte gleich Null zu setzen. Sind in dem der Calibrirung zu Grunde gelegten Systeme die Correctionen dieser Punkte klein, so genügt eine lineare Interpolation. Sind die Correctionen dagegen gross, so muss der Aenderung der Einheit Rechnung getragen werden und es führt die Ueberlegung, dass das Verhältniss zweier Fadenlängen, weil unabhängig von der gewählten Einheit, in jedem Systeme dasselbe bleiben muss, sofort zu der strengen Reductionsformel.

Die Correctionen zweier Punkte a und b seien in dem ursprünglichen System  $x_a$  und  $x_b$ , dieselben sollen in dem neuen System gleich  $y_a$  und  $y_b$  werden. Bezeichnet m einen beliebigen, zwischen a und b oder auch ausserhalb gelegenen Punkt, für den im alten System die Correction  $x_m$  bestimmt ist, so gilt die Relation

$$\frac{(m+x_m)-(a+x_a)}{(b+x_b)-(a+x_a)} = \frac{(m+y_m)-(a+y_a)}{(b+y_b)-(a+y_a)},$$

woraus für die gesuchte Correction des Punktes m im neuen System folgt:

$$y_m = y_a + (x_m - x_a) \frac{(b + y_b) - (a + y_a)}{(b + x_b) - (a + x_a)} + (m - a) \frac{(y_b - y_a) - (x_b - x_a)}{(b + x_b) - (a + x_a)},$$

Auf unseren Fall angewandt, liefert diese Formel die in Columne 8, Tafel I, angegebenen endgültigen Werthe der Calibercorrectionen.

Bei Combination aller Fäden wächst die Genauigkeit der zu berechnenden Calibercorrectionen nahe proportional der Wurzel aus der Anzahl der Beobachtungen, die letztere aber ist proportional dem Quadrate der Zahl der Hauptpunkte. Calibrirungen in sehr engen Grenzen würden daher zu viele Beobachtungen erfordern. Anderseits ist jedoch (der selbst in sonst guten Röhren auftretenden Unstetigkeiten im Caliber wegen) erforderlich, die Hauptpunkte recht nahe zu legen, weil sonst bei der graphisch oder rechnetisch durchzuführenden Interpolation zu grosse Abweichungen von den wahren Werthen der Correctionen auftreten würden. Man wird daher mit Vortheil, je nach der anzustrebenden Genauigkeit entweder wie oben, mittelst eines kurzen Fadens die relativen Correctionen der Zwischenpunkte ermitteln, oder nach Marek<sup>1</sup>) die

<sup>1)</sup> MAREK, CARL Rep. für Exp. Physik XV. 1879, pag. 300-319. München 1879. — Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome II, pag. 35-40; IV, pag. 18-52; V, pag. 1-82. — CLEVELAND, ABBE, Rep. of Sign. Office for 1887. — GUILLAUME, Traité pratique de la thermométrie de précision. Paris 1889.

Calibrirung zunächst für wenige Hauptpunkte erster Ordnung und dann erst in den dadurch gegebenen Partialsystemen durchführen und die für die Zwischenpunkte gefundenen Correctionen mit Hilfe der oben gegebenen Formel auf diejenigen der Hauptpunkte beziehen. Dieses Verfahren ist namentlich anzuwenden, wenn behufs Verkürzung des Messrohres in diesem Erweiterungen von bestimmter Capacität eingeschaltet sind. Ist nur eine Erweiterung vorhanden, deren Volumen kleiner ist als die Hälfte desjenigen des gesammten Messrohres, so kann die Calibrirung, wie Thiesen dies für das Normalthermometer N der Normal-Aichungs-Commission zu Berlin gethan, nach der von ihm angegebenen Methode durchgeführt werden.

Wie bereits bemerkt, stimmen erfahrungsgemäss¹) bei einer grösseren Zahl von Beobachtungen die nach der Neumann-Thiesen'schen Methode ermittelten und die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Correctionen innerhalb der Grenzen der wahrscheinlichen Fehler effektiv überein. Da diese auch ohne Anwendung von Mikrometern beliebig klein gehalten werden können, so lässt sich auch für die Neumann-Thiesen'sche Berechnungsweise der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung aus den übrig bleibenden Fehlern v nach der bekannten Formel berechnen:

$$E_{w} = 0.67 \sqrt{\frac{\sum (vv)}{b-u}} = 0.67 \sqrt{\frac{2\sum (vv)}{(n-2)(n-1)}},$$

wenn b die Zahl der beobachteten Fadenlängen, u diejenige aller Unbekannten (die Summe der Zahl der Fadenlängen und der ermittelten Correctionen), n die Zahl der Intervalle bedeutet. Durch Multiplication von  $E_{zv}$  mit dem der Zahl n entsprechenden Factor  $f^2$ ) erhält man den wahrscheinlichen Fehler  $E_c$  einer Correction:

$$n = 3$$
 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14  $f = 0.67$  0.61 0.57 0.53 0.50 0.47 0.44 0.42 0.41 0.39 0.38 0.36 15 16 17 18 19 20 0.35 0.34 0.33 0.32 0.32 0.31

Für die oben mitgetheilte Calibrirung ergiebt sich demnach aus den übrig bleibenden Fehlern der I. und II. Annäherung v und v Tafel II(b)

I. Annäherung II. Annäherung 
$$E_{vv}=\pm~0.18\,^\circ;~~E_c=\pm~0.12\,^\circ~~E_{vv}=\pm~0.015\,^\circ;~~E_c=\pm~0.010\,^\circ,$$
 woraus die Berechtiung der II. Annäherung erhellt.

# c) Einfluss des Druckes.

Die Angaben der Thermometer hängen ausser von der Temperatur, (allerdings in geringem Maasse), auch von den Drucken ab, die im Innern und aussen auf den Wandungen des Gefässes lasten<sup>3</sup>). Der äussere Druck kann leicht gemessen werden, der innere variirt mit der Neigung des Thermometers gegen

<sup>1)</sup> Travaux et Mém. IV. pag. 44. 1886. Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalischtechnischen Reichsanstalt, Bd. 1, pag. 39-67. Berlin 1894.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) THIESEN, CARL Rep. für Exp. Physik XV. 1879, pag. 285—299, 677—681. München 1879. — Pernet, Travaux et Mémoires VI, P. pag. 32.

<sup>3)</sup> Egen. Pogg. Ann. XI. 1827. A. v. Oettingen Inaug. dissert. Dorpat 1865. Marek Carl Rep. XVI. 1891. Mills zeigte, dass bis zu 134 Atmosphären die Volumsverkleinerungen des Gefässes den Drucksteigerungen genau proportional seien. Edinburgh. Phil. Trans. XXIX. II. pag. 588. — F. E. Neumann, Vorlesungen über Elasticität, herausgegeben von O. E. Meyer. Leipzig 1885.

den Horizont und in uncontrollirbarer Weise mit der Kuppenhöhe des Fadens  $^1$ ). An genauen Messungen müssen daher Correctionen angebracht werden, um dieselben auf den äussern Druck von 760 mm Quecksilber und den inneren mittleren, durch die Oberflächenspannung des Quecksilbers ausgeübten Druck zu beziehen. Es sei P der äussere Druck,  $\beta_e$  die Standänderung in Graden, welche das Thermometer bei einer Variation desselben pro Millimeter erfährt,  $\beta_i$  die entsprechende Grösse für den innern Druck,  $\alpha$  die Neigung des Thermometers gegen den Horizont,  $\beta_i$  die Länge der Quecksilbersäule von der Mitte des Gefässes abgerechnet und  $\delta_o$  bezw.  $\delta_t$  die Dichte derselben bei den Temperaturen o und t, so ist die an der Lesung t anzubringende Correction:

$$\gamma = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_o} \sin \alpha - \beta_e (P - 760).$$

Der Werth von  $\beta_{\varepsilon}$  liegt je nach der Dicke der Wandungen zwischen den Grenzen  $0.0001^{\circ}$  bis  $0.0004^{\circ}$ ;  $\beta_{\varepsilon}$  ist im allgemeinen um 0.000015 grösser als  $\beta_{\varepsilon}$ , theils wegen der Compressibilität des Quecksilbers und des Glases, theils wegen der im Gefässe fast stets vorhandenen Spuren von Luft oder Dampf.

Bei feinen Thermometern machen sich somit bereits die Luftdruckschwankungen bemerklich; viel grösser sind namentlich bei höheren Temperaturen die Variationen der Angaben, welche in Folge der starken Unterschiede des inneren Druckes in verticaler und horizontaler Lage auftreten. Dieselben können bei Siedepunktsbestimmungen 0·1 bis 0·3° erreichen.

Durch Beobachtungen der Standänderungen, die bei der Neigung der Thermometers um bestimmte Winkel oder bei gemessenen Variationen des äusseren Druckes eintreten, sind die Coëfficienten  $\beta_i$  und  $\beta_e$  leicht zu ermitteln²). Jedenfalls muss wenigstens, wie Regnault dies bereits gethan, die Siedepunktsbestimmung in beiden Lagen vorgenommen und für jede Stellung der entsprechende Gradwerth abgeleitet werden. Kennt man die Druckcoëfficienten, so bieten die auf die horizontale Lage reducirten Siedepunksbeobachtungen den besten Prüfstein für die Zuverlässigkeit der Angaben der Thermometer.

# d) Bestimmung des Gradwerthes.

Behufs Auswerthung der durch die Theilung begrenzten und auf ein gleichmässiges Caliber reducirten Intervalle müssen zunachst die Fixpunkte bestimmt werden, d. h. der Stand des Quecksilbers im Messrohre, wenn das Thermometer sich, im schmelzenden Eise, bezw. im Dampfe des unter dem Normaldrucke siedenden Wassers befindet. —

Nach den Beschlüssen des internationalen Meteorologencongresses zu Rom und des internationalen Comites für Maass und Gewicht entspricht der Normaldruck<sup>3</sup>) einer Ouecksilbersäule von 760 mm Höhe und normaler Dichte im Niveau

<sup>1)</sup> Bei sehr engen Röhren und dünnen Wandungen der Gefässe können die hierdurch bedingten Unsicherheiten bei fallender Temperatur bis zu 0·06° betragen, während sie bei steigender fast unmerklich sind. Vergl. Z. S. für Instrk. 1886, pag. 377.

<sup>2)</sup> Die von Marek und Chappuis angegebenen Apparate sind in Guillaume's Thermométrie, sowie in Travaux et Mémoires II und V beschrieben. — Neuere Apparate und Untersuchungen finden sich in dem I. Bande der Wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalischtechnischen Reichsanstalt. Berlin 1894, pag. 67—81.

<sup>3)</sup> LAPLACE machte schon darauf aufmerksam, dass die Druckmessungen wegen der Aenderung, welche die Schwere mit der Breite und Höhe erfahre, corrigirt werden müssten um vergleichbar zu sein und schlug für die Messung des Luftdruckes den jetzt angenommenen Normaldruck vor.

des Meeres und unter  $45^{\circ}$  Breite. Wird die Seehöhe eines Ortes mit H, die Breite mit  $\varphi$  bezeichnet, so ist nach internationaler Uebereinkunft zu setzen 1)

$$\frac{g_{\varphi H}}{g_{45}} = (1 - 0.00259 \cdot \cos 2\varphi)(1 - 0.000000196H).$$

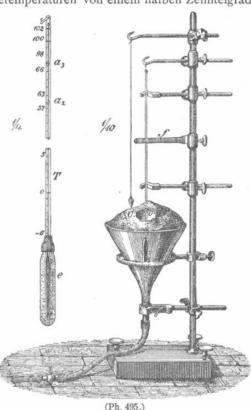
Die hieraus sich ergebenden Reductionen sind nicht zu vernachlässigen. So besteht beispielsweise zwischen dem in Petersburg und dem in Madrid beobachteten Barometerstande von 760 mm ein thatsächlicher Unterschied von 1:5 mm, welchem eine Differenz in den Siedetemperaturen von einem halben Zehntelgrade

entspricht.

Auf die Bestimmung der Fixpunkte muss einige Sorgfalt verwendet werden, weil leicht constante Fehler entstehen. Bei diesen Messungen ist es zweckmässig, ein Mikrometer anzuwenden, wenn eine grosse Genauigkeit erzielt werden soll.

# Eispunktsbestimmung.

Da schon kleine Spuren von Salz den Schmelzpunkt des Eises erheblich zu erniedrigen vermögen, so sollte eigentlich nur Eis aus destillirtem Wasser benützt werden. Es stimmen jedoch die mit reinem, fein geschabten und mit destillirtem Wasser getränkten Eis oder Schnee erhaltenen Eispunkte auf wenige Tausendstel mit denjenigen überein, die in Eis aus luftfreiem destillirtem Wasser beobachtet werden 2). Trocknes Eis und trockner Schnee geben, weil meist unterkühlt,



unter Umständen bis um 0.2° zu niedrige Werthe, ebenso das käufliche künstliche Eis, welches oft grosse Mengen von Salz enthält. Sowohl Unterkühlungen, als auch Erwärmungen werden vermieden, wenn das Schmelzwasser nicht frei abläuft; jedoch darf nur so viel Wasser vorhanden sein, als gerade zur Verdrängung der Luft nothwendig ist.

Der in Fig. 495 abgebildete einfache Eispunktsapparat hat sich gut bewährt, er gestattet das Thermometer vertical zu stellen und um seine Axe zu drehen, da die Feder f das Messrohr nur sanft an die y förmigen Träger anpresst.

Zu Beobachtungen in ganz reinem Eise dient ferner ein kleines mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäss, in welchem man einen Glasstab von der Dicke des Thermometers erst einfrieren, dann losthauen lässt und ihn durch

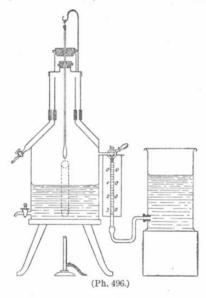
<sup>1)</sup> Travaux et Mémoires. Bd. I., pag. 1.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Pernet, Zeitschr. für Meteorologie XIV, pag. 130, 206 u. 263. 1880; Travaux et Mémoires. Tome I. 1881; Séances de la Société fr. de Physique, pag. 136. Paris 1881. — Jäger und Gumlich, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt, Bd. I, pag. 83. Berlin 1894.

das Thermometer ersetzt. Dieses wird mit dem durch einen Kautschukring leicht verschlossenen Gefässe in den Eispunktsapparat eingesenkt.

#### Siedepunktsbestimmung.

CAVENDISH hat zuerst bemerkt (Phil. Trans. 1777), dass übereinstimmende Siedepunkte nur im gesättigten Dampfe von siedendem Wasser zu erhalten seien, und dass Abweichungen bis zu  $2\frac{1}{2}$ ° F. auftreten, wenn die Thermometer in das Wasser eintauchen. Er empfahl eine einfache Siederöhre, welche durch schlechte Wärmeleiter gegen äussere Temperatureinflüsse geschützt war. Erst Rudberg (Pogg. Ann. 40) benützte die doppelwandige Siederöhre, die von Regnault nur



unwesentlich modificirt und mit einem u-förmigen Manometer versehen wurde. (Pogg. Ann. 55). Dieses letztere communicirt zwar mit dem inneren Dampfraum, ist jedoch zu unempfindlich. Infolge dessen zeigt es auch den Unterdruck nicht an, der in neueren Apparaten mit zu sehr verengten Querschnitten durch den strömenden Dampf erzeugt werden kann und verfehlt daher gänzlich seinen Zweck.

Der in obenstehender Fig. 496 in 1/15 natürlicher Grösse abgebildete einfache Apparat gestattet in einwurfsfreier Weise den Druck zu messen und innerhalb etwa 10 cm Wasser zu variiren. In die Wandung des Dampfkessels mündet der Stutzen eines Dreiweghahnes, welcher das Manometer mit der äusseren Luft oder mit dem Dampfkessel in Verbindung setzt. Die Differenz der Ab-

lesungen entspricht dem Ueberdrucke, welcher durch theilweises Schliessen oder völliges Oeffnen der AbJampfhähne variirt werden kann. Behufs Vermeidung der Parallaxe ist das Thermometer um seine Axe drehbar gemacht, indem sein oberes Ende durch einen Pfropfen hindurch gezogen ist, der in einem mit dem Deckel fest verbundenen Bügel sitzt. Der das Dampfrohr verschliessende Pfropfen ist conisch ausgehöhlt und schliesst nicht dampfdicht an das Thermometer an. Ist dasselbe von Fett befreit, so kann der Siedepunkt durch den Dampf hindurch abgelesen werden, indem das Condensationswasser glatt abläuft. So wird bei Anwendung von Siederöhren von passender Länge in einfachster Weise jegliche Correction wegen des herausragenden Fadens vermieden.

Zu den auf 0° reducirten Barometerständen, bei welchen ausser den durch die Capillarkräfte bedingten keineswegs unerheblichen Correctionen¹), noch diejenigen wegen abfällig im Vacuum enthaltener Luft und der Aenderung der Schwere zu berücksichtigen sind, ist noch der auf Quecksilber bezogene, am Wassermanometer beobachtete Druck hinzu zu addiren.

Die nachfolgende Tafel enthält die Siedetemperaturen für Normaldrucke von 700-800 mm, die von H. F. Wiebe <sup>2</sup>) auf Grund neuer von ihm in der Physikalischtechnischen Reichsanstalt angestellten Versuche berechnet worden ist.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Instrk. VI, pag. 377. Ueber die durch Capillarkräfte bedingten Correctionen. 1886.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. F. Wiebe, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes zwischen 76 und 101·5°. Braunschweig 1894.

Barometer- stände	Millimeter											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
mm												
700	97·714°	754	793	832	872	911	950	989	*028	*067		
10	98·106°	145	184	223	262	301	340	378	417	455		
20	98·494°	532	571	609	648	686	724	763	801	839		
30	98·877°	915	953	991	*029	*067	*105	* 142	*180	* 218		
40	99·256°	293	331	368	406	443	481	518	555	593		
50	99.630°	667	704	741	778	815	852	889	926	963		
60	100·000°	037	074	110	147	184	220	257	293	330		
70	100·366°	402	439	475	511	548	584	620	656	692		
80	100·728°	764	800	836	872	908	943	979	*015	*051		
90	101·086°	122	157	193	228	264	299	335	370	405		
800	101·441°											

Siedetemperaturen.

In den Handbüchern findet man meist die von O. J. Broch aus den Beobachtungen von Regnault abgeleitete Tafel für die Spannkraft des Wasserdampfes. Diese Tafel ist jedoch keineswegs so genau als man allgemein anzunehmen pflegt, da zwischen den direkt beobachteten und den berechneten Drucken in der Nähe von 100 die folgenden Abweichungen bestehen 1).

Diese Differenzen sind zu gross, als dass ihr Einfluss in der ausgeglichenen Function nicht merklich wäre. In der That haben auch in neuester Zeit Director H. WILD²) und H. F. WIEBE³) nicht unbeträchtliche systematische Abweichungen nachgewiesen. Nach den Beobachtungen des letzteren beträgt für einen Barometerstand B im Intervall zwischen 700 und 800 mm die Verbesserung der REGNAULT-BROCH'schen Tafel  $1\cdot1(B-760)$  Zehntausendstelgrade und stimmen nach der Erfahrung des Referenten die alsdann erhaltenen Siedepunktcorrectionen bei verschiedenen Drucken besser überein. Es ist daher namentlich für hyphothermometrische Zwecke die oben mitgetheilte Tafel von H. F. WIEBE derjenigen von REGNAULT-BROCH vorzuziehen bis neue grundlegende Versuche vorliegen.

#### Berechnung des Gradwerthes.

Bezeichnen  $l_e$  und  $l_T$  die für Caliberfehler und Druckeinflüsse corrigirten Lesungen bei 0 und T, so ist die dem Temperaturintervall von  $100^{\circ}$  entsprechende Fundamentaldistanz, bezw. der Gradwerth eines Scalentheiles.

$$f = \frac{(l_T - l_e)}{T} 100; \quad 1^{\sigma} = \frac{T}{(l_T - l_e)}$$

und wenn das Thermometer direkt in Centesimalgrade getheilt ist, so folgt, da die Eispunktscorrection  $\Delta_{\ell} = 0 - l_{\ell}$ , und die Siedepunktscorrection  $\Delta_{T} = T - l_{T}$  für die Correction der Fundamentaldistanz

$$\Delta f = (\Delta_T - \Delta_e) 100/T$$

<sup>1)</sup> Travaux et Mémoires du Bureau international des poids mesures. Tome I, pag. A. 32.

Mélanges physiques et chimiques VIII, pag. 263. St. Petersbourg 1893.
 Zeitschr. für Instrk. VIII. Jahrgang, pag. 329. 1893.

und für die an der Differenz der Lesungen  $l_t$  und  $l_e$  anzubringenden Gradwerth-correction

 $c = \Delta f(l_t - l_e)/100 = (l_t - l_e)(\Delta_T - \Delta_e/T.$ 

An dem bereits erwähnten chemischen Thermometer waren die beobachteten Eispunkte und Siedepunkte die folgenden:

Eispunkt Lesung	(vorher) Correct.	Barometer S	iedetemp.	Siede Lesung	epunkt Correct.	Eispunkt Lesung	,
0.00°	0	719·55 mm 719·63 mm	98·48° 98·48°		+ 0.08° + 0.09°	N 2000 700	
		719·50 mm	98·48°	98·43°	+ 0.05°	-0.70°	+0.70°

Es hat sich somit in Folge der Siedepunktsbestimmung der Eispunkt erst bis zu einem Minimum ( $-0.82^{\circ}$ ) erniedrigt und dann etwas gehoben, während der Siedepunkt erst constant blieb und dann ebenfalls etwas in die Höhe ging.

Je nachdem nun der Berechnung des Fundamentalabstandes der Eispunkt vor der Siedepunktsbestimmung, oder der nach derselben beobachtete Eispunkt zu Grunde gelegt wird<sup>1</sup>), ändert sich bei diesem Thermometer der Gradwerth um 8 pro Mille, so dass schon dadurch allein bei 350° die Temperaturen nahe um  $2\frac{1}{2}$  Grade verschieden ausfallen können.

Es ergiebt sich hieraus die Nothwendigkeit einer principiellen Entscheidung, ob die nach langer Ruhe eingetretenen gehobenen Eispunkte, oder aber die unmittelbar nach den Siedepunktsbestimmungen eintretenden niedrigeren, die sogen. deprimirten Eispunkte berücksichtigt werden sollen.

# e) Thermische Nachwirkung.

Bewegungen der sogenannten Fixpunkte.

Bei älteren Thermometern aus Thüringer Glas treten während einer Siedepunktsbestimmung schon in den ersten Minuten beträchtliche Erniedrigungen des Siedepunktes und des Eispunktes ein. In innigem Zusammenhange mit diesen raschen, zeitweiligen Depressionen der Fixpunkte stehen die langsameren Hebungen, welche diese im Laufe der Zeit, oder nach lange andauernden Erwärmungen erleiden. Die gemeinsame Ursache beider ist die sogen. thermische Nachwirkung.

Wird Glas von einer bestimmten Temperatur auf eine höhere gebracht und dann rasch wieder auf die frühere abgekühlt, so erreicht das Volumen nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit wieder seine ursprüngliche Grösse<sup>2</sup>). Bei der Anfertigung des Thermometers wurde bisher auf die Kühlung keine besondere Sorgfalt verwendet und es blieb daher eine Ausweitung des Gefässes zurück, deren allmähliches Verschwinden ein stetiges Steigen der Fixpunkte zur Folge hatte. Durch andauerndes Erhitzen<sup>3</sup>) und durch langsames Abkühlen der Thermo-

¹) Den in Tafel I, Columne 9, pag. 19 eingetragenen Gradwerthscorrectionen, die zu den Calibercorrectionen addirt werden müssen, um die in Columne 10 angegebenen totalen Correctionen zu erhalten, liegt der Mittelwerth der nach den Siedepunktsbestimmungen beobachteten Eispunkte zu Grunde. Da die wahre Siedetemperatur  $98\cdot48^{\circ}$ , die beobachtete  $98\cdot41^{\circ}$  beträgt, so ist  $\Delta_T = +0.07$ ;  $\Delta_{\mathcal{E}} = +0.73$  somit  $\Delta_f = -0.67^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Dies ist von DESPRETZ bereits 1837 ausgesprochen worden, blieb aber unbeachtet. Ann. Chim. et Phys. (1) Tome 61, pag. 320.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Dieses Verhalten der thermischen Nachwirkung stimmt vollständig mit der bereits 1863 von F. Kohlrausch beobachteten Thatsache überein, wonach elastische Nachwirkungen bei höheren Temperaturen rascher verschwinden als bei niederen. Pogg. Ann. 128, pag. 1. Der innige Zusammenhang dieser Erscheinungen ist neuerdings von Weidmann (Wied. Ann. 29, pag. 214) nachgewiesen worden.

meter konnten die Hebungen zwar wesentlich beschleunigt, und die nach Erwärmungen und raschen Akühlungen auftretenden vorübergehenden Erniedrigungen der Fundamentalpunkte etwas beschränkt, jedoch nicht vollständig beseitigt werden 1).

Mit Ausnahme des von Regnault benutzten Krystallglases von Choisy le Roi zeigten die meisten französischen und auch die englischen Gläser ähnliche (wenn auch etwas geringere) thermische Nachwirkungen wie die Thüringer.

So lange die stetige Hebung der Fixpunkte und die zeitweiligen Erniedrigungen derselben nicht auseinander gehalten wurden, auch der Einfluss der Zeit keine Berücksichtigung fand, konnten gesetzmässige Beziehungen zwischen den Erwärmungstemperaturen und den Fixpunktsbewegungen auch nicht aufgefunden werden und es galt daher das Quecksilberthermometer lange Zeit zu Unrecht für ein unzuverlässiges Instrument.

WILD<sup>2</sup>) hat zuerst beobachtet, dass nach wiederholten Siedepunktsbestimmungen der Eispunkt nur bis zu einer gewissen Grenze sinke, dann aber constant bleibe und dass alsdann auch der Siedepunkt seinen niedrigsten Stand erreicht habe. Auf diese Erfahrung gestützt, hat PERNET<sup>3</sup>) eingehend die Eispunktserniedrigungen untersucht, welche zwischen 0 und 100° gelegene Temperaturen herbeiführen, und, im Gegensatze zu den früher verbreiteten Ansichten gefunden, dass diese Eispunktsbewegungen ganz bestimmten Gesetzen unterworfen seien.

Die Depressionen der Eispunkte sind in hohem Grade von der Zeitdauer der Erwärmung abhängig. Sowohl die Senkungen als auch die Hebungen der Eispunkte erfolgen anfangs rasch, dann immer langsamer und streben einer bestimmten Grenze zu. Bei höheren Temperaturen verlaufen die Nachwirkungen rascher als bei niedrigen, die Senkungen schneller als die Hebungen. Bei den untersuchten Thermometern aus Thüringer Glas waren ferner die nach Erwärmungen im Temperaturintervall 0—100 eingetretenen Maximaldepressionen des Eispunktes sehr nahe proportional dem Quadrate der Temperaturen. Nach seitherigen Beobachtungen von Marek, Benoît, Pernet, und Guillaume<sup>4</sup>) ist dies auch annähernd der Fall für Thermometer aus gewöhnlichem und aus bleihaltigem französischem Glase. Dass jedoch nicht alle Thermometer sich so verhalten und die Depressionen zweckmässig allgemeiner durch eine zweigliedrige Function darzustellen sind, zeigte zuerst Thiesen in den Metronomischen Beiträgen No. 3, Berlin 1881, pag. 17.

In der That lassen auch die Mittelwerte der von Crafts<sup>5</sup>) an Thermometern aus deutschem und französischem Glase beobachteten Depressionen nach Erwärmungen auf hohe Temperaturen deutlich erkennen, dass die Eispunktserniedrigungen langsamer als proportional dem Quadrate der Temperatur wachsen.

Temperatur  $40^{\circ}$   $60^{\circ}$   $80^{\circ}$   $100^{\circ}$   $160^{\circ}$   $218^{\circ}$   $260^{\circ}$   $306^{\circ}$   $355^{\circ}$  Depression  $0.02^{\circ}$   $0.06^{\circ}$   $0.19^{\circ}$   $0.31^{\circ}$   $0.71^{\circ}$   $0.98^{\circ}$   $1.19^{\circ}$   $1.48^{\circ}$   $2.06^{\circ}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Es erhellt daraus die Zweckmässigkeit des von Kopp (Pogg. Ann. 1872, pag. 8) angewandten Verfahrens durch Erwärmung der Thermometer auf höhere Temperaturen die Eispunktsvariationen bei niedrigeren Temperaturen zu verringern.

<sup>2)</sup> Repertorium für Meteorologie. Tom. III, pag. 109. St. Petersburg 1874.

<sup>3)</sup> Beiträge zur Thermometrie I. Ueber die Nullpunktsdepressionen der Normal-Thermometer, Carl's Rep., Bd. XI. Travaux et Mémoires. Tome I, Abth. II, Paris 1881. In der ersten dieser beiden Publikationen findet sich eine ausführliche Kritik der früheren Arbeiten über diesen Gegenstand.

<sup>4)</sup> Travaux et Mémoires. Tome I. II. III. IV. V. Guillaume Traité de Thermométrie. Paris 1889.

<sup>5)</sup> Bull. de la Soc. de Chim. Paris 1883.

Es ist demnach die nach einer längeren Erwärmung auf  $t^{\circ}$  eintretende Depression  $D_t$  des Eispunktes nach langer Ruhe im Allgemeinen gegeben durch eine Function von der Form 1):

$$D_t = at + bt^2,$$

wo a und b zwei von der Natur der Glassorte abhängige Constanten bedeuten.

Bei Thermometern aus schwer schmelzbarem Glase sind nach den Beobachtungen von Wiebe, Guillaume, Böttcher und Marek die Depressionen sehr viel kleiner und innerhalb 0-100 den Temperaturen nahezu proportional.

Bei Thermometern mit starken Nachwirkungen fand ferner Pernet, dass die Depressionen nicht lediglich von der Lage des jeweiligen Eispunktes, sondern auch von dem Wege abhängen, auf welchem dieser seinen Stand erreichte, so dass die Superposition der Nachwirkungen die Eispunktsbewegungen complicirt.

Bei lange anhaltenden Erwärmungen auf höhere Temperaturen überwiegen sehr bald die beträchtlichen Hebungen der Eispunkte die geringeren Depressionen.

Nach den älteren Untersuchungen von Person<sup>2</sup>) und Welsh<sup>3</sup>) und den neueren sehr sorgfältigen und ausgedehnten Arbeiten von Crafts<sup>4</sup>) und Wiebe<sup>5</sup>) ergiebt sich, dass durch langes Erhitzen auf hohe Temperaturen die Eispunkte älterer Thermometer aus Thüringer Glas um viele Grade gehoben werden können. Crafts beobachtete ferner, dass alsdann der Abstand der Fixpunkte sich etwas vergrössere, also der Ausdehnungscoöfficient des Glases sich verkleinere, andererseits fand H. Wiebe, dass die Hebung der Eispunkte, mit einer Gasausscheidung im Innern des Thermometers verbunden sei<sup>6</sup>). Wie sehr solche Hebungen der Eispunkte die Messungen bei höheren Temperaturen beeinflussen können, geht aus Beobachtungen von Crafts hervor, der Thermometer aus französischem Krystallglas (mit 18 & Bleioxyd), einer Versuchsreihe unterwarf, wie sie bei chemischen Operationen vorzukommen pflegen. Die Fixpunkte erlitten während dieser Zeit die folgenden Aenderungen:

Thermometer	No. 45	46	47	50	52	53	54
Hebung des Eispunktes			1.36°				
Vergrösserung des Intervalles [0·100]	0·14°	0.06°	0.05°	0·13°	0·10°	0·19°	0.07°.

Crafts erhitzte ferner die Thermometer 1, 2, 3, 4 aus französischem Krystalglas, sowie die Thermometer 5, 6, 7 aus gewöhnlichem deutschen Glase 11 Tage auf 355°, andererseits die Thermometer 11, 13 und 15 aus französi chem Krystallglase während 3 Jahren auf 166°, 206° bezw. 266° und beobachtete die folgenden Verschiebungen der Fixpunkte:

¹) Nach Mills Edinburgh Trans. XXIX. Part. II, pag. 568 lassen sich anderseits die Eispunktshebungen durch eine einfache Exponentialfunction darstellen; dies trifft jedoch nur bei dem für die Thermometrie unwichtigen Falle zu, wo das Thermometer längere Zeit auf derselben Temperatur verweilt, da ja die Geschwindigkeit der Hebung bei hohen Temperaturen grösser ist als bei niederen.

<sup>2)</sup> Comptes rendus XIX (1844), pag. 13, 14.

<sup>3)</sup> Report of the 23. Meeting of the Britisch Associtation for the Advancement of Science held at Hull im September 1853. London 1854, II. part., pag. 34.

<sup>4)</sup> Comptes rendus XCI, pag. 291, 370, 413, 574; XCIV, pag. 1298; XCV, pag. 836 und 910. Bull. Soc. Chim. Paris 1883.

<sup>5)</sup> Metronomische Beiträge No. 3. Berlin 1881. Zeitschr. für Instrk. VIII. 1888, pag. 373.

<sup>6)</sup> Zeitschr. für Instrk. VIII. 1888, pag. 381. Metronomische Beiträge No. 3. Berlin 1881.

Thermometer No.	. 1	2	3	4	5	6	7	11	12	13
Erwärmungstem- peratur	355°	355°	355°	355°	355°	355°	355°	166°	206°	266°
Hebung des Eispunktes } 2	23·0°	24·0°	26·0°	16·6°	11·0°	15·8°	11.7°	9.9°	12·0°	13·7°
Vergrösserung des   Intervalles [0·100]	0.9 °	0·45°	0·85°	0·50°	0·70°	0·80°	0.50°	0.94°	0·77°	1·30°

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass lange Erwärmungen auf mittlere Temperaturen ähnlich wirken wie kurze Erwärmungen auf höhere Temperaturen.

Da der mittleren Hebung des Eispunktes der auf 355° erhitzten Thermometer No. 1—7 eine Vergrösserung des Fundamentalabstandes um 0.67° entsprach, so schloss Crafts daraus¹), dass in Folge der andauernden Erwärmung der Ausdehnungscoëfficient des Glases sich um zwei Procent verkleinert habe, (bei Gewichtsthermometern war der Einfluss der Erwärmung etwas geringer). Ch. Guillaume²) bemerkte jedoch, dass von den beobachteten Vergrösserungen der Fundamentalabstände der Betrag der Verkleinerung des Messrohres in Abzug zu bringen sei, und dass alsdann die Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases etwa halb so gross ausfalle.

In neuester Zeit hat L. BAUDIN³) durch Calibrirungen und Längenmessungen den direkten experimentellen Beweis für Volumsänderungen von Capillarröhren erbracht. Er fand, dass durch anhaltende Erwärmungen auf 445° das nur zum Theil in das Bad eingetauchte Messrohr eines Thermometers eine relative Verkürzung des Volumens und eine entsprechende Verkleinerung des unteren Theiles gegenüber dem oberen erlitt, dass diese Aenderungen den Hebungen des Eispunktes proportional waren sind und die Verkleinerung des Ausdehnungscoöfficienten des Glases schliesslich dennoch 2½ betrug.

Nach den Erfahrungen von Crafts genügt bei Thermometern mit starken thermischen Nachwirkungen sogar eine längere Erwärmung auf 100°, um eine Hebung des Eispunktes um 0·15° und eine Vergrösserung des Fundamentalabstandes um 0·05° herbeizuführen. Andererseits blieb bei den Beobachtungen von H. Wiebe trotz lange andauerndem Sieden der Fundamentalabstand der deprimirten Fixpunkte selbst bei Thermometern aus Thüringerglase constant.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Glases.

Eine wesentliche Förderung erwuchs der Thermometrie aus der durch Regnault's Arbeiten eingeleiteten Erkenntniss, dass der Gang der Ausdehnung des Glases, und wohl auch die thermischen Nachwirkungen von der chemischen Zusammensetzung abhängen<sup>4</sup>). Von R. Weber <sup>5</sup>) und, auf Anregung der kaiserlichen

<sup>1)</sup> Sur les variations du coëfficient de dilatation du verre. Compt. rend. XCI, pag. 413, 1880.

<sup>2)</sup> Traité de Thermométrie, pag. 167.

<sup>3)</sup> Comptes rendus. Tome CXIV, pag. 971. Paris 1893. Dass das Volumen von Capillarröhren relative Aenderungen erleide, hatte Pernet bereits durch Calibrirungen nachgewiesen und Leman hatte gefunden, dass eine Verkürzung der Röhren eintrete. Travaux et Mémoires. Tome IV, pag. 45. Wissenschaftl. Abh. der Ph. T. Reichsanstalt, Bd. I, pag. 41 u. 100.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) In neuester Zeit hat Weidmann (Wied. Ann. 29, pag. 214) nachgewiesen, dass auch die elastische Nachwirkung durch die chemische Zusammensetzung des Glases wesentlich bedingt ist und dass bei allen Glassorten von geringen thermischen Nachwirkungen die elastischen ebenfalls gering sind, rasch auftreten und rasch wieder verschwinden, während bei Gläsern mit grossen thermischen Nachwirkungen die elastischen sehr langsam verlaufen.

<sup>5)</sup> Sitzungsber, der Berl. Akad. der Wissensch., Dezember 1883.

Normal-Aichungskommission, von Dr. Schott in Jena und H. F. Wiebe 1) in Berlin ausgeführte systematische Untersuchungen führten zu dem Resultate, dass das Verhältniss der in dem Glase meist gleichzeitig vorhandenen Quantitäten von Natron- und Kalisilicaten wesentlich die Grösse der Nachwirkungen bedinge. Reine Kali- und reine Natrongläser sind nahezu nachwirkungsfrei; die grössten Nachwirkungen treten auf, wenn das Glas gleiche Antheile von Natron und Kalisilicaten enthält. Dass auch der Kalkgehalt einen nicht unwesentlichen, die Nachwirkung verringernden Einfluss ausübt, geht aus der nachfolgenden Tabelle deutlich hervor.

Bezeichnung des Glases	Thermo- meter No.	Kiesel- säure	Natron	Kali	Bleioxyd	Zinkoxyd	Kalk	Thonerde	Magnesia	Mangan- oxyd	Borsäure	Depression für
XIV <sup>III</sup>	120	69.0	14 0	_	_	7	7.0	1.0	_	_	2	0.06 °
XVI <sup>III</sup> (Jenaer Normalglas) .	121	67.5	14.0		_	7	7.0	2.5	_	_	2	0.060
XVII <sup>III</sup>	127	69.0	15.0	10.5	_	_	_	5.0	_	_	_	1.05°
XVIII <sup>III</sup>	132	52.0	_	9.0	_	30	_	_	_	_	9	0.04°
XX <sup>III</sup>	134	67.2	7.5	7.5	_	_	16.0	1.5	_	_	_	0.20°
Englisches Krystallglas	90	49.5	1.5	12.3	33.9	-	1.2	0.4	0.7	0.1	_	0.27°
Aelteres deutsch. Thermometergl.	$F_1$	64.7	1.5	18.9	_	-	13.4	0.8	0:3	-	_	0.15°
Thüringer Glas	$F_3$	68.6	16.9	3.6	_	_	7.4	2.9	0.4	0.3	-	0.38°
Thüringer Glas (anderer Sorte)	$F_4$	66.7	12.7	10.6	_	-	8.7	0.5	0.2	0.1	-	0.66°
Französisches Hartglas	Tonnelot	71.5	11.0	0.4	_	-	14.5	1.5				0·10°
		1		N.	1	1			100		1	15

Die grosse praktische Bedeutung dieser Arbeiten erhellt am besten aus der Thatsache, dass bei älteren Thermometern aus gewöhnlichem Thüringer Glase die nach den Siedepunktsbestimmungen beobachteten Eispunktsdepressionen meist 0·4 bis 1·0° betrugen. Bei Thermometern aus den in Jena hergestellten III Glassorten XVI und XVIII und dem im Handel vorkommenden französischen Natronglase (verre dur), erreichen dieselben dagegen im Maximum nur 0·1°. Ueberdies verlaufen die Nachwirkungen sehr rasch, so dass keine merklichen Superpositionen eintreten und die Vorausberechnung der Eispunktsvariation wesentlich erleichtert wird²).

Noch schärfer treten die Unterschiede in dem Verhalten der Gläser bei Erwärmungen auf hohe Temperaturen hervor. Während nach Beobachtungen von Crafts³) bei Thermometern aus deutschem und gewöhnlichem französischen Glase nach Erwärmungen auf 355° die Eispunkte schon nach 48 Stunden um 6 bis 14° gestiegen waren, traten nach Beobachtungen von Wiebe⁴) nach 10 stündigem Erwärmen auf 300° bei Thermometern aus Jenaer Glas XIV, XVI und III Willi Hebungen von nur 0·6° bis 1° ein. In derselben Zeit stiegen die Eispunkte der Thermometer aus den absichtlich stark nachwirkend gemachten Gläsern III XVII und XX, sowie aus dem bleihaltigen englischen Glase um 2·4°, so dass die Gläser in Betreff des Anstieges bei hohen Temperaturen dieselbe Reihenfolge inne halten wie bei den Depressionen nach Erwärmungen auf 100°.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissensch., pag. 843. 1884, pag. 1021. 1885.

<sup>2)</sup> So hat GUILLAUME aus Beobachtungen an Thermomertern aus französischem Hartglase Tafeln für die Lage des Eispunktes für die zu messenden Temperaturen berechnet und unter Benutzung derselben die Zahl der Eispunktsbestimmungen wesentlich beschränkt.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris 1883.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für Instrk. VIII, pag. 377. 1883.

Zeitdauer der		CRAFFTS Thermometer aus								
Erhitzung auf	franzö	sischem	Glase	deutsche	m Glase					
355°	1	2	3	5	6					
48 Stunden	9.80	11·9°	13·9°	11.05°	5.95°					
50 ,,	2.20	2.40	2.90	1.95°	1.85°					
115 ,,	2.20	2.50	2.70	2.45°	1.55°					
50 ,,	1.50	1.3°	0.00	1.55°	1.05°					
= 263 ,,	15·7°	18·1°	19.5°	17.00°	10.70°					

Zeitdauer der	WIEBE:	Thermon	neter aus J	enaer und	englische	m Glase
Erhitzung auf 300°	No. 120 XIV <sup>III</sup>		No. 132 XVIII <sup>III</sup>		No. 134 XX <sup>III</sup>	No. 90 engl. Glas
3 Stunden	0.31°	0.34°	0·17°	0.97°	0.23°	0.66°
$3\frac{3}{4}$ ,,	0.33°	0.440	0.35°	1.50°	1.31°	1.29°
3 ,,	0.15°	0.17°	0·14°	0.53°		0.40°
(6) ,,	(0·31°)	(0.33°)	(0·31°)			(0.90°)
$=9\frac{3}{4}$ ,,	0.79°	0.95°	0.66°	3.00°		2·35°

Von grossem Interesse sind ferner die Wirkungen äusserst langsamer Abkühlungen, die Dr. Schott1) in Jena an Thermometern aus einem neuen, erst bei 430° etwas erweichenden Glase 59<sup>III</sup> (11% Natron, 5% Aluminiumoxyd, 12 Borsäure, 72 Kieselsäure) erzielte. Nach Beobachtungen von H. Wiebe 2) senkte sich der Eispunkt nach einer Erwärmung auf 100° bei einem gekühlten und bei einem nicht gekühlten Thermometer aus diesem Gase nur um 0.02°. Eine 12 stündige Erwärmung auf 100° mit langsamer Abkühlung bis auf 32° hob den Eispunkt des gekühlten Thermometers nur um 0.01 bis 0.02°, während derjenige des nicht gekühlten um 0.06° stieg. Eine 30 stündige Erhitzung auf 300° hat bei dem gekühlten Thermometer den Eispunkt nur um 0·1 bis 0·2° gehoben, bei dem nichtgekühlten dagegen um 3.9°. Die Plasticität des Glases oberhalb der Erweichungstemperatur ist eine ausserordentlich geringe, so dass Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen bis zu 550° benützt werden können, falls das Quecksilber unter einem Drucke von etwa 20 Atmosphären sich befindet, der durch ein neutrales, in den Capillarröhren eingeschlossenes Gas3) ausgeübt wird.

# Berücksichtigung der Nachwirkung.

Nachdem die Gesetzmässigkeit der thermischen Nachwirkungen erkannt war, musste entschieden werden, wie denselben sowohl bei der Bestimmung der Fundamentalabstände, als auch bei der Auswerthung der Temperaturen Rechnung zu tragen sei.

Es schien zweckmässig, diejenigen Fixpunkte zu wählen, welche im Laufe der Zeit keine, oder jedenfalls nur geringe Veränderungen zeigten, sowie der Berechnungsweise den Vorzug zu geben, welche die Angaben selbst ungleich behandelter Thermometer zur Uebereinstimmung zu bringen vermochte. Nun ergaben bereits die älteren Beobachtungen eine relative Unveränderlichkeit der deprimirten Fixpunkte, welche überdies den Vortheil einer scharfen Bestimmbarkeit darboten; denn wenn bei feinen Temperaturbestimmungen nach dem Vorschlage von Pernet, Thermometer mit starken thermischen Nachwirkungen

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Instrk. XI. 1891, pag. 330.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Instrk. XI. 1891, pag. 334. — Vergl. auch X. 1890, pag. 207.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Instrk. XII. 1892, pag. 402.

einige Zeit vorher annähernd den zu messenden Temperaturen ausgesetzt und unmittelbar vor und nach den eigentlichen Messungen die Eispunkte ermittelt wurden, variirten diese nur noch so wenig, dass jeder Zweifel über ihre Lage in jedem gegebenen Momente ausgeschlossen war.

Zur Entscheidung der Frage, ob diese deprimirten Lispunkte den Gradwerthsbestimmungen und den Temperaturmessungen zu Grunde zu legen seien, wurde eine Anzahl Thermometer verglichen, bei denen absichtlich möglichst verschiedene Eispunktsbewegungen herbeigeführt wurden.

Es ergab sich, dass nur unter Verwendung der deprimirten Eispunkte eine befriedigende, Hundertstelgrade erreichende Uebereinstimmung in den Angaben verschieden behandelter, alter uud neuer Thermometer erzielt werden konnte, während Differenzen bis zu mehreren Zehnteln auftraten, je nachdem die Eispunktsbewegungen vollständig oder theilweise vernachlässigt wurden 1). Damit war der Beweis erbracht, dass die Ausweitungen der Thermometergefässe nicht etwa wie Egen vermuthete, erst nachträglich bei den Abkühlungen, sondern während den Erwärmungen erzeugt werden.

Dass diese Auffassung und die darauf gestützte Berechnungsweise der Temperaturen richtig seien, ergaben die in den Metronomischen Beiträgen No. 3 ver öffentlichten Untersuchungen der kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission zu Berlin, sowie die seitherigen thermometrischen Arbeiten des Bureau international des poids et mesures, und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Bezeichnet  $l_t$  die der Temperatur t entsprechende, für Druck- und Caliberfehler corrigirte Lesung,  $e_t$  den ebenfalls corrigirten, deprimirten Eispunkt im Moment der Ablesung  $l_t$ , ferner  $l_T$  die entsprechende Lesung bei der Siedetemperatur T und  $e_T$  den zugehörigen Eispunkt, so ist demnach zu setzen:

$$t = (l_t - e_t) \frac{T}{l_T - e_T}.$$

Ist das Thermometer direkt in Centesimalgrade getheilt, so folgt nach (pag. 27) hieraus die zur Aufstellung von Correctionstafeln für die Gradwerthscorrectionen bequeme Formel:

 $t = (l_t - e_t) \left( 1 + \frac{\Delta f}{100} \right).$ 

Werden die deprimirten Eispunkte unmittelbar vor und nach den Messungen beobachtet, oder auf Grund einer vorhergegangenen empirischen Bestimmung der Depressionsconstanten berechnet, so wird der Einfluss der Nachwirkungen vollständig beseitigt. Hierdurch erst werden die Angaben der Thermometer in sich selbst und mit anderen vergleichbar und bleiben es auch im Laufe der Zeit.

So zeigten z. B. Vergleichungen sorgfältig untersuchter Normalthermometer aus französischem Glase mit nicht unbeträchtlichen Nachwirkungen, dass Thermometer aus nicht identischem Glase schon im Intervall zwischen 0 und 100° zwar Gangdifferenzen bis zu 0.06° aufweisen, diese aber während mehrerer Jahre innerhalb der nur wenige Tausendstelsgrade betragenden Fehler der Vergleichung constant bleiben, falls die Thermometer keinen Erwärmungen über 100° ausgesetzt und die Fundamentalabstände in angemessenen Zeiträumen controlirt werden.

In Frankreich war es nach dem Vorgange von REGNAULT und BERTHELOT üblich, die nach der Siedepunktsbestimmung beobachteten Eispunkte zur Be-

¹) Habilitationsschrift. Breslau 1876. Im Auszuge veröffentlicht in Travaux et Mémoires Tome I. Paris 1881.

rechnung des Gradwerthes zu verwenden, in Deutschland, Oesterreich und England dagegen wurde meist umgekehrt der Eispunkt vor der Siedepunktsbestimmung mit dieser combinirt. Obschon nun bei den Temperaturbestimmungen die Eispunkte nicht unmittelbar vor und nach den Messungen beobachtet und die Variationen derselben nur ungenügend berücksichtigt wurden, so dass die gemessenen Temperaturen nicht scharf bestimmt sind, so möge doch hier bemerkt werden, dass aus der verschiedenen Berechnungsweise, selbst für Thermometer aus demselben Glase eine nicht unerhebliche Gangdifferenz entsteht. Nur wenn die Depressionen proportional den Temperaturen gesetzt werden können, ist der Unterschied unmerklich.

Wären, wie z.B. bei älteren Thüringer-Thermometern, die Eispunktsdepressionen nach Siedepunktsbestimmungen 0.4°, so können unter Umständen bei Nichtberücksichtigung der Eispunktsvariationen die Temperaturen bei 50° nahe um 0.1° höher ausfallen, als bei Benützung der deprimirten Fixpunkte. Hierauf muss bei nachträglicher Reduction älterer Beobachtungen Rücksicht genommen werden.

#### Scalen-Correction.

Bis dahin ist vorausgesetzt worden, dass Gefäss und Capillare aus demselben Material bestehen, also denselben Ausdehnungscoöfficienten besitzen und
dass die Theilung direkt auf dem Rohre aufgetragen sei. Diese Voraussetzung
trifft bei Thermometern mit Metall, Milchglas, Holz und Papierscalen nicht zu
und bedingt nicht unerhebliche Correctionen, die jedoch bei Anwendung der
beiden letzteren Materialien wegen der geringen Genauigkeit der Messungen
an solchen Thermometern nicht in Betracht kommen. Einschlussthermometer
mit Papierscalen erfordern ausserdem wegen der Hygroscopicität der letzteren
nicht unbeträchtliche Correctionen, indem bei höheren Temperaturen die Papierscala Wasser an die Luft abgiebt und sich wesentlich verkürzt. Dadurch entstehen beispielsweise nach Siedepunktsbestimmungen scheinbare Eispunktsbewegungen, die mehrere Zehntel Grade betragen können<sup>1</sup>).

Bei Thermometern mit Metall- oder Milchglasscalen ergeben sich die durch die Verschiedenheit der Ausdehnungen bedingten Correctionen mit hinreichender Annäherung aus der Formel<sup>2</sup>):

$$c = -(s - x)(l - v) \cdot t \cdot \sigma,$$

wenn s den  $100^{\circ}$  entsprechenden Theilstrich, x den der Temperatur t entsprechenden, l den linearen Ausdehnungscoëfficienten der Scala, v denjenigen des Glases,  $\sigma$  den Gradwerth eines Intervalles bedeutet.

An feinen Normal-Thermometern können die Unterschiede in der Ausdehnung der Milchglasscalen und der Capillare direkt gemessen werden, wenn die Enden der letzteren auf der der Scala zugekehrten Seite mit zarten Aetzstrichen versehen sind und deren relative Lage zur Scala bei 0 und 100° sorgfältig ermittelt wird.

<sup>1)</sup> Bei der Anfertigung solcher Thermometer ist es zweckmässig, das Papier und die Einschlussröhre vor dem vollständigen Zublasen durch starkes Erwärmen gut zu trocknen.

 $<sup>^2</sup>$ ) Wird die Differenz der Ausdehnungen von Messing und Jenaer Glas =  $10\cdot5.10^{-6}$  gesetzt, so sind die Correctionen bei

<sup>10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° -0.009° -0.017° -0.022° -0.025° -0.026° -0.025° -0.022° -0.017° -0.009°</sup> Vergl. auch Thiesen, Metronomische Beiträge, No.3. Berlin 1881.

#### Faden-Correction.

Bei genauen Messungen sind ferner der Theorie entsprechend die Anordnungen, wenn irgend möglich, so zu treffen, dass nicht nur das Gefäss, sondern auch das Capillarrohr der zu messenden Temperatur ausgesetzt ist. Geht dies nicht an, so ist es zweckmässig, den herausragenden Faden mit einer Flüssigkeit von bekannter Temperatur zu umgeben. Bedeutet  $\alpha$  den mittleren, scheinbaren Ausdehnungscoöfficienten des Quecksilbers im Glase, t die zu messende, t' die abgelesene, t'' die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens und n die Zahl der herausragenden Grade, so ist:

$$t=t'+\Delta t'=t'+(t-t'')\,n\cdot\alpha.$$

In erster Annäherung ist t = t' zu setzen und hierauf mit dem gefundenen Werth von t eine zweite, bezw. dritte Annäherung zu rechnen.

Der Werth von  $\alpha$  steigt etwas mit der Temperatur und ändert sich mit der Glassorte. Im Temperaturintervall  $[0\cdot 100]$  variirt derselbe zwischen den Grenzen von  $0\cdot 00015 - 0\cdot 00016$ . Erlaubt die Construction des Thermometers einen langen Faden abzutrennen und den Fundamentalabstand auf's Neue zu bestimmen, so ergiebt sich aus der Aenderung ( $\delta$ ) desselben der mittlere Werth von  $\alpha$  zwischen 0 und  $100^{\circ}$  für das betreffende Thermometer aus der Relation:

$$\alpha = \frac{\delta}{n \cdot T}$$

wenn n die Länge des abgetrennten Fadens bei 0° in Graden und T die Siedetemperatur bedeutet.

Nach Messungen von Dr. JAEGER und Dr. GUMLICH<sup>1</sup>) ist der mittlere scheinbare Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Jenaer Glase XVI<sup>III</sup> zwischen 0 und 100 = 0·00015715.

Befindet sich der herausragende Faden im aufsteigenden Luttstrome, so hält es schwer, seine mittlere Temperatur zu bestimmen. E. Rimbach hat die von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Methoden zur Berechnung der Correctionen für herausragende Faden einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und für die in der chemischen Praxis vorkommenden Fälle bequeme Tafeln aufgestellt²). Andererseits hat Guillaume das, bereits 1777 von der zur Bestimmung der Fixpunkte der Thermometer von der Royal Society eingesetzten Commission angewandte, seither aber nur in vereinzelten Fällen verwerthete Verfahren der Benützung eines Correctionrohres wieder angeregt und praktisch ausgebildet³).

Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers.

Sind die vorstehenden Correctionen sämmtlich an den Beobachtungen angebracht und wäre der Gang der Ausdehnung des Quecksilbers, sowie derjenige der betreffenden Glassorte als Function der Temperaturscala eines Gasthermometers genau bekannt, so könnte die Abweichung der Angaben des Quecksilberthermometers von der wahren Temperatur aus der pag. 14 gegebenen Relation berechnet werden.

Nun sind zwar in neuerer Zeit die von Regnault angestellten Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers von Boscha, Dorn, Wüllner, Levy und

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Instrk. X 1890, pag. 154—170. Wissenschaftl. Abh. der Ph.-T. Reichsanstalt, Bd. I, pag. 102.

<sup>9)</sup> Vergl. Landolt u. Börnstein, Physikalisch Chemische Tabellen. Berlin 1894, pag. 45.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Instrk. XII 1892, pag. 69, XII 1893, pag. 155. — Vergl. auch MAHLKE, ib. XIII, pag. 58.

Broch von verschiedenen Gesichtspunkten nochmaligen Berechnungen unterzogen worden. Die fünf ersten Coëfficienten der nachstehenden Resultate müssen jedoch, wie Broch bemerkte, um 16 Einheiten der 9. Decimale verkleinert werden, da im Laboratorium von Regnault die Schwerkraft den Werth 1·000334 g<sub>4.5</sub> besitzt, also 760 mm Barometerstand in Paris einem Normaldrucke von 760·254 mm und somit einer Siedetemperatur von 100·00932 entsprechen.

Bosscha 18239 Dorn $(179670 + 22 \cdot 16  T)10^{-9}$ 18187 WÜLLNER $(181168 + 11 \cdot 554  T + 0 \cdot 021187  T^2)10^{-9}$ 18252 Levy $(181290 + 3 \cdot 2408  T + 0 \cdot 04592  T^2)10^{-9}$ 18206 Broch $(181808 + 0 \cdot 175  T + 0 \cdot 035125  T^2)10^{-9}$ 18216	REGNAULT μ(0)	$T_{0} = (179050 + 25.2)$	$T)10^{-9}$	$\mu(0.100)$ reducirt $18154 \cdot 10^{-8}$
WÜLLNER (181168 + 11.554 $T$ + 0.021187 $T$ <sup>2</sup> )10 <sup>-9</sup> 18252 Levy (181290 + 3.2408 $T$ + 0.04592 $T$ <sup>2</sup> )10 <sup>-9</sup> 18206	Bosscha			18239
Levy $(181290 + 3.2408 T + 0.04592 T^2) 10^{-9} 18206$	Dorn	(179670 + 22.16)	$(3 T)10^{-9}$	18187
	WÜLLNER	(181168 + 11.55)	$54 T + 0.021187 T^{2}$	$(10^{-9})10^{-9}$ $18252$
Broch (181808 + $0.175 T + 0.035125 T^2)10^{-9}$ 18216	LEVY	(181290 + 3.24)	$108 T + 0.04592 T^{2}$	<sup>2</sup> ) 10 <sup>-9</sup> 18206
	Вкосн	(181808 + 0.17)	$5 T + 0.035125 T^2$	18216

In der letzten Columne sind die corrigirten mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100 zusammengestellt. Die Abweichungen derselben sind recht beträchtlich.

Die in der Reichsanstalt von Jaeger und Gumlich ausgeführte Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 16 III gestattet in Verbindung mit der von Thiesen 1) und Scheel veröffentlichten direkten Ermittelung der linearen Ausdehnungscoöfficienten der Glassorten 16 III, 59 III und verre dur (Tonnelot) wenigstens annäherungsweise die obige Werthe zu controlliren. Die auf das internationale Wasserstoffthermometer bezogenen Ausdehnungscoöfficienten waren folgende:

während von Benoît im internationalen Bureau für Maass und Gewicht für die Ausdehnungscoëfficienten von *verre dur* und französischem Christallglas folgende Zahlen gefunden wurden<sup>2</sup>):

Aus den Beobachtungen für das Glas 16 III würde folgen, dass der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0 und 100  $^\circ$ 

$$\mu_{(0.100)} = 18163 \cdot 10^{-9}$$

zu setzen wäre.

Mit Ausnahme des von Regnault und des von Dorn aus der 2. Reihe nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werthes, der auch die Beobachtungen der 3. Reihe gut darstellt, sind die anderen Zahlen nicht unwesentlich grösser. Das Mittel (0·00018175) zwischen dem von Dorn berechneten und dem aus den neuesten Beobachtungen indirekt sich ergebenden Werthe dürfte wohl der Wahrheit am nächsten kommen. Alsdann müssen zu der von Dulong und Petit gefundenen Zahl 0·0001802 noch 16 Einheiten der 7. Decimale hinzu addirt werden und ebenso zu den hieraus von Rudberg, Magnus und Regnault abgeleiteten cubischen Ausdehnungscoöfficienten der verwendeten Glassorten, sowie zu den Spannungscoöfficienten der Gase.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Instrk. XII, pag. 294. 1893.

<sup>2)</sup> GUILLAUME, Traité de Thermométrie. Paris 1889.

Wenn schon der mittlere Ausdehnungscoöfficient des Quecksilbers noch mit einer relativ grossen Unsicherheit behaftet ist, so wird dies wohl in noch höherem Maasse in Bezug auf den Gang der Ausdehnung der Fall sein, so dass es zur Zeit zwecklos sein würde die Correctionen der Thermometer theoretisch zu berechnen. Eher erschiene der umgekehrte Wege angezeigt, weil die Vergleichungen mit den Gasthermometern bereits mit grösster Sorgfalt ausgeführt sind. Aber auch hier ergiebt sich eine beträchtliche Abweichung gegenüber den direkten Bestimmungen, indem Russel<sup>1</sup>) für die cubische Ausdehnung des Tonnelot'schen Glases den jedenfalls zu grossen Werth

 $\gamma_{(0T)}=(26000+21.856~T+0.0995~T^2)10^{-9}$  oder  $\gamma_{(0'100)}=29181\cdot 10^{-9}$  ableitete. Andererseits stimmte der von Winkelmann ) ermittelte, nach der dilatometrischen Methode beobachtete cubische Ausdehnungscoöficient des ungekühltem Glases  $59\,\mathrm{III}$  (0.0000177) und der des gekühlten (0.0000172) sehr gut mit den direkt beobachteten überein.

Die pag. 14 abgeleitete Relation, welche die Temperatur t des Quecksilberthermometers als Function der Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases darstellt

 $t = T \frac{(f - h)(1 + 100 H)}{(F - H)(1 + h T)}$ 

eignet sich nicht ohne Weiteres zur Ausgleichung der Gangdifferenzen zwischen Quecksilberthermometern unter sich und dem Gasthermometer.

Wird jedoch die am Quecksilberthermometer beobachtete Temperatur t von der am Lufthermometer gemessenen Temperatur T abgezogen und die mittleren Ausdehnungscoëfficienten f und F, h und H zwischen den Temperaturen o und t, bezw. o und T durch Reihen ersetzt, die nach steigenden Potenzen der Temperaturen fortschreiten, so ergeben sich, je nach der Art der Vereinigung und der Zahl der berücksichtigten Glieder, Gleichungen die in ihrer Form von der folgenden nur wenig abweichen<sup>3</sup>).

$$T-t = T(100-T)[A+BT+CT^2+...]$$

Derartige Relationen liegen den Ausgleichungen zu Grunde, welche in der Zusammenstellung der Vergleichungen der Thermometer mit dem Gasthermometer mitgetheilt werden.

#### Das Gewichtsthermometer.

Sobald der Gang der Ausdehnung des Quecksilbers mit der erforderlichen Schärfe ermittelt sein wird, ist das Gewichtsthermometer unstreitig das bequemste Instrument zur genauen Bestimmung der Ausdehnung von Glassorten.

Cylindrische, nicht allzu dünnwandige Gefässe erleiden nur geringe Formänderungen und sollten daher ausschliesslich als Gewichtsthermometer verwendet und mit möglichst kurzen, conisch zugeschliffenen, oder am Ende umgebogenen Capillarröhren versehen werden. Nachdem das sorgfältig getrocknete Gefäss G leer gewogen und mit Quecksilber gefüllt ist, wird nach schwacher Erwärmung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) CLEVELAND ABBE. Treatise on Meteorological Apparatus and Methods. Ann. Rep. of the Chief Signal Officer for 1887, part II.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Instrumentenkunde 1891, pag. 330.

<sup>3)</sup> ROWLAND, Mechanical Equivalent of Heat. Rep. from the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Cambridge 1880. — Thiesen, Metronomische Beiträge No. 3. — GUILLAUME, Traité de Thermométrie. Chap. V et VI.

die Capillare in einen Quecksilbernapf eingetaucht, das Gefäss auf 0° abgekühlt und dann wieder gewogeu. Hierauf wird das Thermometer in den Dampf des siedenden Wassers gebracht, nach einiger Zeit aus dem Bade entfernt und nach der Erkaltung sein Gewichtsverlust bestimmt. Aehnlich ist bei den Temperaturmessungen zu verfahren.

Eine mit unserer Grundgleichung analoge Relation, in welcher jedoch das von dem Messrohre herrührende Glied fehlt, gestattet aus den beobachteten Gewichtsunterschieden die Temperaturen bezw. die Ausdehnungen des Glases abzuleiten.

Bezeichnen  $P_0$ ,  $P_T$  und  $P_{100}$  die den wahren Temperaturen 0, T und 100 entsprechenden, auf den luftleeren Raum reducirten Gewichte des Thermometers, G das Gewicht des leeren Gefässes, so giebt, da  $\frac{P_0-P_{100}}{P_{100}-G}$  die scheinbare Ausdehnung von 0 bis 100 und  $\frac{P_0-P_T}{P_T-G}$  diejenige von 0 bis T darstellt, für die durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase gemessene Temperatur T die Relation:

$$t:100 = \frac{P_0 - P_T}{P_T - G}: \frac{P_0 - P_{100}}{P_{100} - G},$$

woraus:

$$t = 100 \cdot \frac{P_0 - P_T}{P_0 - P_{100}} \cdot \frac{P_{100} - G}{P_T - G}.$$

# 2) Weingeist und Tolluolthermometer.

Bei Anwendung von benetzenden Flüssigkeiten muss die Calibrirung der gleichförmig getheilten Röhren der Füllung vorangehen, was um so mehr zulässig ist, weil bei diesen Thermometern das Auskochen bei nicht allzu hohen Temperaturen stattfindet, so dass erhebliche Aenderungen des Calibers nicht zu befürchten sind, und ferner die Benetzung die Genauigkeit der Temperaturmessungen nicht unwesentlich beeinträchtigt.

Da die Weingeistthermometer eine Beobachtung des oberen Fixpunktes nicht gestatten, so bestimmten die Verfertiger den Gradwerth meist nur durch Ermittelung des Eispunktes und durch Vergleichung mit einem Normalthermometer an einem einzigen Punkte und theilten dann das Thermometer gleichförmig. Die Ausdehnung des Alkohols nimmt jedoch mit der Temperatur rehr rasch zu, es zeigen daher solche Thermometer schon aus diesem Grunde Fehler, die bis zu mehreren Graden ansteigen und die in Folge der grossen Schwierigkeit Alkohol von identischer Reinheit herzustellen, noch wesentlich vergrössert werden; selbst wenn die erste Fehlerquelle vollständig ausgeschlossen ist, können dennoch Gangdifferenzen von mehreren Graden auftreten. Ueberdies hat die mit sinkenden Temperaturen rasch wachsende Zähigkeit zur Folge, dass durch die Benetzung der Wände bei sinkenden Temperaturen anfänglich die Angaben wesentlich zu niedrig ausfallen.

Um diese Schwierigkeiten, die sich der genauen Messung niedriger Temperaturen entgegenstellen, endgültig zu beseitigen, sah sich das internationale Bureau veranlasst, mit anderen Flüssigkeiten Versuche anzustellen, welche insofern von Erfolg gekrönt wurden, als das von Louguinine emptohlene Tolluol sich als leicht rein herstellbar und viel leichtflüssiger erwies und überdies die Ermittelung des Gradwerthes durch die Beobachtung beider Fixpunkte gestattet.

Sowohl die Alkohol-, als die Tolluol-Thermometer sind von Chappuis 1) sorgfältigst untersucht und mit den Wasserstoffthermometern verglichen worden,
sodass die Correctionen dieser Thermometer ebenso wie die der Quecksilberthermometer in dem von der Reduction auf das Gasthermometer handelnden
Abschnitte mitgetheilt werden können.

Pernet.

# Gasthermometer.

# I. Einleitung.

Man kann ein Gas in doppelter Weise als thermometrische Substanz benutzen: 1) man beobachtet die durch die Temperaturänderung eintretende Volumänderung, während der Druck des Gases unverändert bleibt; 2) man beobachtet die durch die Temperaturänderung eintretende Druckänderung, während das Volumen des Gases sich nicht ändert.

1) Bezeichnet man das Volumen einer gegebenen Gasmasse unter dem Drucke P

bei der Temperatur 0° mit 
$$V_0$$
 , , , , , 100° , ,  $V_{100}$ 

so ist der Zuwachs des Volumens von 0° bis 100° gleich  $V_{100}-V_0$ . Hat das Volumen  $V_0$  einen Zuwachs  $\frac{V_{100}-V_0}{100}$  erhalten, so ist die Temperatur von 0° auf 1° gestiegen; ist der Zuwachs des Volumens  $V_0$  gleich

$$t \cdot \frac{V_{100} - V_0}{100}$$
,

so ist die Temperatur  $t^0$ . Beobachtet man daher bei einer unbekannten Temperatur  $t^0$  das Volumen  $V_t$ , so hat man

 $V_t = V_0 + t \cdot \frac{V_{100} - V_0}{100}$ 

und daraus

$$t = \frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100. \tag{1}$$

Die Grösse

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0 \cdot 100} = \alpha_v$$

bezeichnet man als den Ausdehnungscoëfficienten des Gases und erhält hiermit

$$t = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot \alpha_v}. \tag{1a}$$

Aus der Gleichung (1) resp. (1a) geht hervor, dass zur Temperaturbestimmung die Kenntniss dreier Volumina nothwendig ist; das Volumen des Gases bei  $0^{\circ}$ , bei  $100^{\circ}$  und bei  $t^{0}$ .

2) In analoger Weise lässt sich die Temperaturbestimmung durch Druckmessungen ausführen, wenn das Volumen des Gases constant gehalten wird.

<sup>1)</sup> Archives des Sciences physiques (8) Tome 28, pag. 294.