

**121. Leop. Loewenherz: Vorläufige Mittheilungen über
thermometrische Fundamentalversuche.**

Aus dem technischen Bureau der Kais. Normal-Eichungs-Kommission.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Herr F. C. G. Müller hat auf S. 1632 der vorjährigen Berichte die Vermuthung ausgesprochen, dass die wahre Temperatur des Wasserdampfes von 760 Mm. Druck weit geringer sei, als gewöhnlich angenommen wird. Er stützt diese Annahme auf die Affinität des Wassergases zum Glase und führt ausser einer Reihe von analogen Erscheinungen von Temperaturerhöhungen als Hauptbeweis an, dass das Quecksilbergefäss des Thermometers beim Herausnehmen aus einem Dampfraum beschlagen erscheine. Herr Müller hat in einer späteren Mittheilung auf S. 7 der diesjährigen Berichte die letztere Behauptung zurückgezogen. Hiermit scheint aber der erhobene Zweifel gegen die wahre Lage des Siedepunktes noch nicht ganz beseitigt zu sein, da mit Rücksicht auf die Analoga und die a. a. O. mit angezogene Temperatur des in Glasgefässen kochenden Wassers die erwähnten Bedenken im Grunde genommen sich gegen Nichts Anderes als die von Rudberg¹⁾ zuerst aufgestellte und seitdem allgemein angenommene Behauptung richten, dass nämlich Wasserdampf von 760 Mm. Druck in Gefässen von beliebigem Material stets ein und dieselbe Temperatur habe, während die Temperatur des kochenden Wassers mit dem Material des Gefässes variire.

Hr. Müller hat ferner schon mitgetheilt, dass er den Thermometergefässen Ueberzüge von Silber, von Siegellack und von Paraffin gegeben hat, ohne andere Temperaturangaben im Wasserdampf zu erhalten.

Gleich nach dem Bekanntwerden des ersten Aufsatzes des Hrn. Müller wurden ähnliche Versuche in unserem Laboratorium angestellt, wobei sich aber herausstellte, dass eine völlige Undurchlässigkeit von Silber- oder Lack-Ueberzügen gegen den Wasserdampf nicht zu erreichen war. Da deshalb wenigstens die unsererseits angestellten Versuche dieser Art nicht als entscheidend gelten können, so möchte es nicht überflüssig sein, über einen anderen leicht zu wiederholenden Versuch Mittheilung zu machen, durch den die Richtigkeit der Rudberg'schen Behauptung bis auf Weiteres aufs Neue bestätigt wird.

Ich will vorausschicken, dass bei den zahlreichen Siedepunktbestimmungen von Thermometern, die im dienstlichen Interesse im Laboratorium der Normal-Eichungs-Kommission vorgenommen werden, ein Beschlagen des Quecksilbergefässes niemals beobachtet worden ist, wenn das ganze Thermometer in einer hinreichend weiten Rudberg-

¹⁾ Poggend. Ann. Bd. 40, S. 48 u. ff.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. X.

schen Siederöhre¹⁾ — also in einem Dampfraum von der ganzen Länge des Thermometers, der selbst wieder ganz von einem Dampfmantel umgeben wird — gesotten worden ist. Das Thermometer beschlägt nur in einer zu engen Siederöhre, oder auch, wenn nur das Gefäss und ein Theil der Thermometerröhre in einem solchen doppelten Dampfmantel sich befindet, während der übrige Theil des Thermometers in einem einfachen Dampfraume steckt, z. B. von einem mit Dampf erfüllten Glasrohr umgeben ist. Besondere, in den letzten Wochen angestellte Versuche haben diese Thatsachen durchaus bestätigt. Die bei dem letzterwähnten Verfahren nothwendigerweise eintretende Temperaturverminderung ist übrigens direkt untersucht worden, sie belüftet sich unter gewissen Umständen bis auf 0.06° , ja sogar bis auf 0.1° .

Für die mitzutheilenden Versuche ist eine Rudberg'sche Röhre benutzt worden von 60 Cm. Länge, bei welcher der Durchmesser des inneren Dampfraumes 10 Cm. und die Dicke des äusseren Dampfmantels 5 Cm. beträgt, so dass der Durchmesser der ganzen Röhre 20 Cm. erreicht. In den Dampfraum wurde nun ein unten geschlossenes eisernes Rohr von 48 Cm. Länge und 34 Mm. Durchmesser gehängt, das bis oben hin mit Paraffin gefüllt war. Zwei, später drei Thermometer wurden dann abwechselnd zusammen in dieses Rohr, oder zusammen direkt in den Dampfraum gestellt, oder auch, es wurde nur eins in das Rohr, die andern in den Dampfraum und umgekehrt gebracht, die Angaben wurden fortdauernd mit einander verglichen. Hierbei waren absichtlich Thermometer mit sehr verschiedenartig geformten Quecksilbergefässen gewählt worden, um zugleich zu erkennen, ob etwa auch das verschiedene Verhältniss der Glasoberfläche des Thermometergefässes zur Quecksilbermenge einen Einfluss auf die Thermometerangaben ausübe. Das eine Thermometer war einem Hypsometer entnommen, es war in Fünfzigstel Centigrad getheilt und hatte ein grosses cylindrisches Gefäss von 4 Cm. Länge und einen Durchmesser von 1.3 bis 1.5 Cm. Von den Gefässen der beiden andern, in Fünftel Grade getheilten Thermometer war das eine 1.4 Cm., das andere 1.7 Cm. lang, der Durchmesser bei beiden 0.65 Cm.

Mehrere in den mannigfachsten Variationen angeordneten Versuchsreihen, die an verschiedenen Tagen angestellt wurden, ergaben, bei Berücksichtigung des jedesmaligen Barometerstandes, eine innerhalb der Beobachtungsfehler — die sich kaum bis zu 0.02° erhoben — vollständige Uebereinstimmung der im Paraffinbad und der unmittelbar

¹⁾ Dieser Apparat wird vielfach Cavendish'sche Röhre genannt, aber mit Unrecht, da Cavendish zwar zuerst für Siedepunktbestimmungen einen Dampfraum von der Länge des Thermometers anwandte, Rudberg aber der erste war, der sich eines doppelten Dampfmantels bediente, wobei selbst noch die Einrichtung seines Apparates mit der jetzt gebräuchlichen nicht ganz übereinstimmte.

im Wasserdampf gefundenen Angaben. Trotz der verschiedenen Affinität des Wassers zum gläsernen Thermometergefäss und eisernen Rohr ist also hiernach jedesmal dieselbe Erwärmung des Thermometers veranlasst, d. h. die Temperatur des Wasserdampfes durch das Material des Thermometergefässes nicht beeinflusst worden.

Eigenthümlicher Weise wurde ein scheinbar anderes Resultat erhalten, als das Eisenrohr mit Quecksilber gefüllt wurde, sämtliche Thermometer machten im Quecksilber höhere Angaben als im direkten Dampf. Dass dies aber aus ganz anderen Ursachen, als verschiedener Affinität des Wassers, hervorgerufen sein musste, zeigte sich sofort, als das Eisenrohr durch einen Glaszylinder ersetzt wurde. Auch in dem mit Quecksilber gefüllten Glase zeigten nämlich die Thermometer mehr an als im Dampf. Als Grund ergab sich schliesslich der Druck der über dem Thermometergefäss befindlichen Quecksilbersäule auf jenes. Da bei vielen physikalischen und chemischen Arbeiten die Temperaturen durch Thermometer bestimmt zu werden pflegen, sie in Quecksilber tauchen, so mögen einige specielle Zahlen hier folgen. Wenn das Glas- oder Eisenrohr bis oben hin mit Quecksilber gefüllt war, wobei das Hypsothermometer, vom Fusse seines Gefässes aus gerechnet, in einer Quecksilbersäule von etwa 36 Cm., ein Thermometer von Ch. F. Geissler in einer solchen von 38 Cm., ein Thermometer von R. Fuess in einer von 40 Cm. steckte, dann zeigte das Hypsometer 0.06° , das Geissler'sche Thermometer 0.06° , das Fuess'sche endlich 0.04° zu viel an. Als dagegen der grössere Theil des Quecksilbers aus dem Rohre entfernt und durch eine 30 Cm. hohe Glycerinsäule ersetzt wurde, so dass die am Boden der Thermometergefässe wirksame Quecksilbersäule nur noch beziehentlich: 6 Cm., 8 Cm., 10 Cm. betrug, dann zeigten die drei Thermometer nur noch 0.01° bis 0.02° zu viel an. Wie man sieht, ist der Einfluss des Quecksilberdruckes nur gering, bei gewissen sehr genauen Arbeiten wird es jedoch nöthig sein, ihn nicht ganz zu vernachlässigen. Es wird dann wohl ausreichen, wenn für ein einziges Thermometer von einem bestimmten Fabrikanten und von bestimmter Form dieser Einfluss untersucht, und dann von den Angaben aller gleichartigen in Quecksilber gebrauchten Instrumente ein der betreffenden Säulenhöhe entsprechender Abzug gemacht wird.

Andere Versuche über den Einfluss von verschiedenartigem äusserem Druck auf das Thermometergefäss, die sich hieran anschliessen, mögen einer ausführlichen anderweitigen Veröffentlichung vorbehalten bleiben, ich will daraus nur hervorheben, dass selbst der mechanische Druck des kleingeschabten Eises unter Umständen die Bestimmungen der Eispunkte von Thermometern wesentlich verfälschen kann. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, ob solche Einwirkungen schon bei einer sorgfältigen, aber in üblicher Weise ausgeführten Einsenkung

in Eis auftreten, ob also etwa eine unmittelbare Berührung des Thermometergefässes mit Eis überhaupt zu vermeiden ist. Das letztere ist in der einfachsten Weise zu erreichen, wenn das Thermometer in ein enges, unten geschlossenes Metallrohr gesteckt wird, das ganz mit Glycerin oder Alkohol angefüllt ist, und dann erst dieses Rohr in Eis gesetzt wird.

Jetzt sollen die bisherigen Resultate von Versuchen angedeutet werden, die ich seit mehr als einem Jahre veranstaltet habe behufs Auffindung von Mitteln zur Aufhebung der Eispunktsdepressionen. Diese Versuche sind zwar bis jetzt noch zu keinem eigentlichen Abschluss gelangt, lassen aber doch die Aussicht auf einen solchen baldigen Abschluss als ziemlich gerechtfertigt erscheinen.

Die so sehr störenden Veränderungen der Eispunkte von Thermometern sind bekanntlich, wie dies in neuerer Zeit noch Hr. Pernet¹⁾ in sehr treffender Weise auseinandergesetzt hat, eine Folge von vorher eingetretenen und nach und nach verschwindenden Depressionen der Eispunkte oder, was damit identisch ist, von Erweiterungen der Thermometerkugeln, die zum Theil von der hohen Anfertigungstemperatur der Kugeln, zum Theil von jeder vorangegangenen, noch so geringen Erwärmung herrühren können.

Es ist nun nöthig zu erwähnen, dass ich die eigentliche Ursache der Volumenvergrößerungen vor Allem in der schlechten Leitungsfähigkeit des Glases für Wärme suchen zu müssen glaube, wonach also etwa anzunehmen sein möchte, dass die von aussen nach innen fortschreitende Erkaltung der vorher erwärmten Kugel gewissermassen schichtenweise vor sich gehe, wodurch Spannungen veranlasst werden, die durch fortdauernde Molekularbewegungen nach und nach wieder verschwinden.

Nachdem Erschütterungen der Thermometerkugeln, die mehrere Stunden lang in gleichmässiger Weise ausgeführt wurden, einen Einfluss auf das Verschwinden von Depressionen nicht ergeben hatten, nachdem auch durch mehrwöchentliche Aufbewahrung von Thermometern in Temperaturen unter 0° unmittelbar zu verwerthende Resultate nicht erhalten worden waren, wurde zu dem nach obiger Anschauung nahe liegenden Mittel gegriffen, die erwärmten Thermometer möglichst langsam und gleichmässig abzukühlen. (Hr. Welsb scheint bereits im Jahre 1853, nach einer allerdings nicht ganz verständlichen Mittheilung Gieswald's²⁾ — die Originalabhandlung von Welsb

¹⁾ Carl's Repertorium für Physik u. s. w. Bd. 12. Hr. Pernet hat es sich zur Aufgabe gestellt, den gesetzmässigen Verlauf der Eispunktveränderungen aufzufinden.

²⁾ Lehre von der Thermometrie, Bd. 71 von: Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke, Weimar 1861, S. 28.

habe ich mir bis jetzt nicht verschaffen können — dasselbe Mittel gekannt und theilweise auch mit Erfolg angewandt zu haben.)

Thermometer, die 3—4 Jahre alt waren, bei denen deshalb die aus der Anfertigungstemperatur folgende Depression nur noch gering sein konnte, bei denen dagegen die aus einer Erwärmung auf 100° folgende Depression nahezu 0.4° betrug, wurden unmittelbar nach einer solchen Erwärmung langsam innerhalb 48 Stunden abgekühlt. Die ursprüngliche Lage des Eispunktes erwies sich dann als wieder erreicht bis auf mehrere Hunderttel Grad. Die Depression wäre, wie sich aus den späteren Versuchen folgern lässt, wahrscheinlich ganz verschwunden, wenn nicht die Abkühlung von 100° auf 75° zu schnell stattgefunden hätte. Später ist diese Abkühlung mit Hilfe eines Apparates ausgeführt worden, der auch aus einer Rudberg'schen Siederöhre besteht, deren Dampfraum aber mit einem Kondensator und in weitere Folge mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht wird. Durch Verminderung des Druckes kann hierin Wasser auch bei niederen Temperaturen als 100° zum Kochen gebracht werden und hierdurch in einem in den Dampfraum hineinragenden Bade eine gewünschte Temperatur beliebig lange Zeit konstant erhalten werden.

Die Versuche des langsamen Abkühlens werden fortgesetzt, und es sind Anstalten getroffen, dieselben, so weit thunlich, auch auf die aus der Anfertigung herstammende Depression auszudehnen, also die frisch geblasenen Kugeln unmittelbar in künstlicher Weise langsam erkalten zu lassen.

Ueberraschendere Erfolge sind aber endlich noch durch Zuhülfnahme eines anderen Mittels erhalten worden, das bis jetzt bereits an 13 Thermometern, (darunter 8 Normalthermometern) die von 4 verschiedenen Verfertigern herrühren, erprobt worden ist. Diese Thermometer haben nämlich während 48 bis 72 Stunden in Wasser gehangen, das ununterbrochen im Sieden erhalten wurde, und sind hernach während 48 Stunden langsam abgekühlt worden. Bei allen diesen Instrumenten hat hierauf der Eispunkt seine ursprüngliche Lage wieder erreicht, oder sogar noch theilweise um 0.02 bis 0.03° überschritten; bei einem erst wenige Tage alten Thermometer war er um mehr als 0.3° in die Höhe gerückt. Auch bei zwei vorher in Paraffin auf 300° erwärmten Thermometern wurden ähnliche Resultate erhalten es müssen jedoch hier noch neue Untersuchungen eintreten, wegen eines eigenthümlichen Verhaltens der beiden Thermometer unmittelbar nach Herausnahme aus dem Paraffin. Die Fortführung dieser Versuche ist vorläufig besonders nach zwei Gesichtspunkten hin in Aussicht genommen, es soll zuerst das Verhalten der Thermometer nach Wiederholung des zwei- oder dreitägigen Siedens untersucht werden, was für 6 Thermometer mit sehr zufriedenstellendem Erfolg bereits theilweise geschehen ist, ferner soll untersucht werden, ob der Eis-

punkt eines so behandelten, aber ganz neuen Thermometers im Laufe der Zeit noch weiter in die Höhe rückt.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass zur Aufhebung der durch geringe Erwärmungen (bis zu 50°) veranlassten Eispunktsdepressionen an Stelle des systematischen langsamen Abkühlens ein einfacheres Hilfsmittel sich als ausreichend erwiesen hat, das Thermometer ist nämlich nur in ein auf dieselbe Temperatur erwärmtes Gefäss mit Quecksilber zu bringen und kann mit diesem dann der gewöhnlichen Abkühlung durch die Luft ausgesetzt werden. Es wäre danach vielleicht empfehlenswerth, derartige Thermometer (genauere medicinische z. B.) von vorneherein stets mit einem kurzen eisernen oder gläsernen Rohrstück festzuverbinden, das mit Quecksilber gefüllt ist, und in das die Thermometerkugel taucht.

Ueber die weiteren Resultate dieser Arbeiten, insbesondere auch über die einiger noch nicht erwähnten Versuchsreihen werde ich seiner Zeit an dieser Stelle Näheres berichten.

Nahezu sämmtliche mitgetheilte Versuche sind von dem Assistenten, Hr. H. Wiebe mit grosser Sorgfalt und Umsicht ausgeführt worden, an den entscheidenden Ablesungen habe ich selbst theilgenommen.

Berlin, den 27. Februar 1877.

122. R. Nietzki: Ueber das Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren.

(Eingegangen am 14. März.)

Die interessante Umwandlung welche das Diphenylamin nach Graebe's¹⁾ Untersuchung beim Durchleiten durch glühende Röhren erleidet, veranlasste mich, das Verhalten einiger anderer Anilinabkömmlinge in dieser Richtung zu studiren.

Den ersten Versuch machte ich mit dem Dimethylanilin, welches gegenwärtig in grosser Reinheit durch den Handel zu beziehen ist.

Wurde dasselbe dampfförmig durch ein schwach rothglühendes, mit Glasstücken gefülltes Verbrennungsrohr geleitet, so fand in diesem nur ein sehr geringer Kohlenabsatz statt, und in der Vorlage sammelten sich reichliche Mengen einer angenehm bittermandelähnlich riechenden Flüssigkeit. Gleichzeitig entwich viel, mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

Das erhaltene Destillat, dessen Menge ca. 70 pCt. des angewandten Materials betragen mochte, wurde mit verdünnter Säure geschüttelt, wobei viel unverändertes Dimethylanilin in Lösung ging.

¹⁾ Diese Berichte .V, S. 376.