

### 608. L. Calderon: Ueber die Bestimmung des Werthes der Grade bei Thermometern mit gebrochener Scala.

(Eingegangen am 11. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bei den thermochemischen und genauen physikalischen Untersuchungen wendet man Thermometer an, deren Grade in Zwanzigstel oder selbst in Fünfzigstel eingetheilt sind. Derartige Instrumente müssen naturgemäss, um leicht handlich und von mässiger Länge zu sein, eine Scala besitzen, welche nur einige Grade enthält. Die Bestimmung des Werthes der Grade bei solchen Instrumenten kann mithin nur erreicht werden durch Vergleichung mit Normalthermometern, welche verlängerte Scalen enthalten, die von einigen zehntel Graden unter Null bis zu einigen Zehntel über  $100^{\circ}$  reichen. Diese Normalthermometer können stets controllirt werden vermittelst der beiden fundamentalen Daten, welche den Werth der Grade beim Quecksilberthermometer bestimmen, das ist der Schmelzpunkt des Eises und die Temperatur des Wasserdampfes, welcher im Moment der Beobachtung dem atmosphärischen Luftdruck das Gleichgewicht hält.

Derartige Instrumente bezeichnet man gewöhnlich als geaichte Thermometer und theilt sie, um direct an ihnen Ablesungen vornehmen zu können, in fünftel oder zehntel Grade.

Ogleich die Intervalle zwischen den Theilstrichen oft sehr klein sind, so ist die Länge der Scala doch stets eine sehr grosse, und es wäre unmöglich, dieselbe noch zu vergrössern, ohne gleichzeitig dem Instrument eine Länge zu geben, welche seine Handhabung sehr erschweren würde. Unter dieser Voraussetzung ist es ersichtlich, dass, wenn man den Werth der Grade an einem in zwanzigstel oder fünfzigstel Grade getheilten Thermometer durch Vergleichung mit einem geaichten Thermometer, welches nur zehntel Grade anzeigt, bestimmen will, das zu controllirende Instrument 2- resp. 5mal genauer ist, als die Maasseinheit, und dass dennoch zur Erreichung einer gleichen Richtigkeit der Beobachtungen die Genauigkeit der an einem geaichten Instrument gemachten Ablesungen  $\frac{1}{4}$  resp.  $\frac{1}{25}$  von derjenigen betragen wird, welche die an Thermometern, die noch  $\frac{1}{20}$  resp.  $\frac{1}{50}$  Grade angeben, gemachten Beobachtungen liefern.

Betroffen von diesen Ungenauigkeiten und von dem Mangel an Präcision, welche man durch Abschätzung der Theile einer Gradabtheilung erreicht, habe ich eine Methode ersonnen, welche ich zum Studium meiner calorimetrischen Thermometer angewandt habe und die, wie ich glaube, auch in mehreren anderen Fällen anwendbar sein wird.

Das Princip der Methode ist das folgende:

Wenn man die Entfernung zwischen zwei auf einander folgenden Theilstrichen eines Thermometers, zwischen denen sich die Quecksilbersäule gerade befindet, in genügend kleinen Längeneinheiten misst, und wenn man in gleicher Weise die Entfernung zwischen dem unteren Theilstrich und dem Ende der Quecksilbersäule bestimmt, so drückt der Quotient, welchen man bei der Division der zweiten Zahl durch die erste erhält, den Theilpunkt des Intervalles aus, an welchem sich die Quecksilbersäule befindet.

Wenn  $a$  die Entfernung zwischen den Theilstrichen  $n_1$  und  $n_2$  des Thermometers bedeutet, zwischen denen die Quecksilbersäule steht, wenn ferner  $p$  die Entfernung von dem Theilstrich  $n_1$  bis zum Ende der Quecksilbersäule,  $q = a - p$  die Entfernung vom Ende der Quecksilbersäule bis zum Theilstrich  $n_2$  bezeichnet, so ist offenbar, welches auch immer der Werth von  $a$  sein mag,  $p + q = a$ . Wenn man nun die Werthe der Grössen  $\frac{p}{a}$  und  $\frac{q}{a}$  bestimmt, so werden diese Brüche den Ort des Endes der Quecksilbersäule in Beziehung auf die beiden in Betracht gezogenen Theilstriche, ausgedrückt in aliquoten Theilen der Maasseinheit, angeben. Wir haben also:

$$I. \frac{q}{a} + \frac{p}{a} = 1$$

und zur Controlle der Beobachtungen von  $p$ :

$$II. \frac{q}{a} = 1 - \frac{p}{a}$$

Nehmen wir zum Beispiel an, die Entfernung, welche zwei Theilstriche des Thermometers, zwischen denen sich die Quecksilbersäule befindet, von einander trennt, sei gleich 0.577 mm gefunden und die Entfernung vom unteren Theilstrich bis zum Ende der Quecksilbersäule gleich 0.239 mm; setzen wir ferner voraus, dass die Messung der Entfernung von dem Ende der Quecksilbersäule bis zum oberen Theilstrich uns den Werth 0.338 mm ergeben habe, so erhalten wir nothwendig die Relation:

$$0.239 + 0.338 = 0.577,$$

ferner

$$\frac{0.239}{0.577} = 0.4142; \quad \frac{0.338}{0.577} = 0.5858$$

und

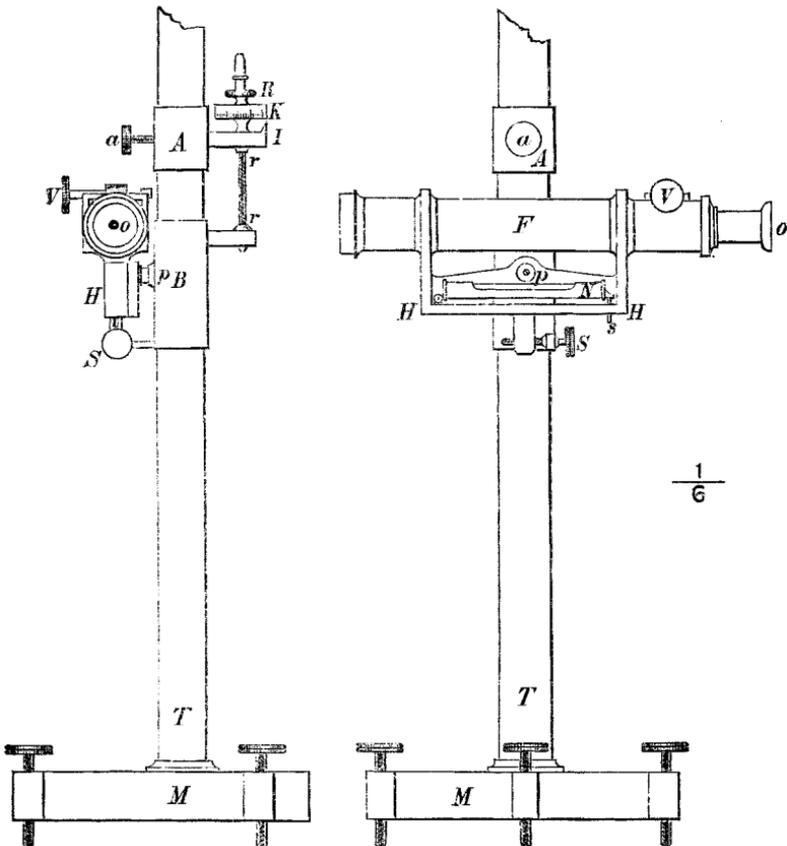
$$0.4142 + 0.5858 = 1.$$

Danach zeigte das Thermometer im Augenblick der Beobachtung  $n_1 + 0.4142$  Theilstriche an, ein Werth, den man durch die zweite Messung von dem oberen Theilstrich bis zum Ende der Quecksilbersäule nach Formel II controlliren kann.

Nach diesen Auseinandersetzungen ist es ersichtlich, dass diese Methode es gestattet, jedes Thermometerintervall in eine Anzahl von Unterabtheilungen einzutheilen. Die Zahl dieser Unterabtheilungen wird um so grösser sein, je exacter die zur Messung der Entfernungen angewandten Mittel sind.

#### Angewandte Instrumente.

Das Instrument, welches ich für diese Beobachtungen verwende, ist eine Art von Kathetometer, welches speciell zur Messung kleiner Längenabschnitte bestimmt ist und eine sehr grosse Genauigkeit der Beobachtung gestattet.



Wie man aus der beigelegten Figur ersehen kann, setzt sich das Instrument zusammen aus einem schweren Fuss mit drei verstellbaren Schrauben *M*, in dessen Mittelpunkt sich eine Säule aus massivem Messing befindet. Diese Säule durchdringt mit schwacher Reibung

zwei Ringe, die gleichfalls aus Messing sind. Der Ring *A* lässt sich in jeder beliebigen Höhe mittelst einer Druckschraube *a* auf der Säule feststellen; er trägt den Ansatz *I*, welcher als Zeiger dient. Auf demselben ist die cylindrische Oberfläche einer graduirten Trommel angebracht, welche im Innern eine Schraubenmutter enthält, die sich mittelst des Knopfes *R* nach rechts oder nach links drehen lässt. Durch die Schraubenmutter *K* geht eine Mikrometerschraube *rr*, welche mit dem Ringe *B* fest verbunden ist. Durch Drehen des Kopfes der Schraubenmutter kann man die Schraube *rr* und mit ihr das ganze System, welches durch den Ring *B* und die an demselben befestigten Ansatzstücke gebildet wird, heben oder senken. Auf dem Ringe *B* ist eine senkrecht zur Säule *p* stehende Axe befestigt. An dieser Axe befindet sich das Bronzegestell *H*, welches eine Luftblasenlibelle *N* und ein astronomisches Fernrohr *F* trägt. Letzteres ruht in Ringen, mit denen das Gestell *H* versehen ist. Die Schraube *S* und die kleine mit viereckigem Kopf versehene Schraube *s* dienen dazu, erstere das ganze Gestell *H*, die zweite die Libelle *N* in der Verticalebene zu verstellen.

Das astronomische Fernrohr, dessen Vergrößerung ungefähr 40 beträgt, enthält im Brennpunkt seines Oculars drei Spinnwebfäden, zwei horizontale und einen verticalen. Die beiden ersteren befinden sich im Mittelpunkte des Gesichtsfeldes und sehr nahe an einander. Sie dienen dazu, die Lage eines Gegenstandes zu bestimmen, der sich in der Mitte des Zwischenraumes befindet, welcher beide Fäden von einander trennt. Ich habe diese Beobachtungsweise angewendet, weil sie seit lange in Beziehung auf die Genauigkeit als sehr überlegen erkannt worden ist gegenüber der früheren Methode, welche darin bestand, dass man das zu beobachtende Object mit dem Mikrometerfaden bedeckte. Der verticale Faden gestattet sich darüber Gewissheit zu verschaffen, dass die Linien, deren Länge man messen will, vertical sind. Die Mikrometerschraube meines Instrumentes besitzt eine Schraubenhöhe von 0.0005 m. Da die Trommel der Schraubenmutter *K* in 100 gleiche Theile getheilt ist, so kann man direct  $\frac{5}{1000}$  mm mittelst derselben ablesen und  $\frac{1}{1000}$  mm mit Leichtigkeit schätzen. Die Länge der Schraube beträgt 0.02 m, was für diese Art von Messungen, wo es sich um sehr kleine Entfernungen handelt, mehr als genügend ist.

Ich habe mich zu wiederholten Malen überzeugt, dass die obigen Anordnungen es gestatten, eine sehr exacte Schätzung der Entfernungen zu erreichen. Mehrere tausend Beobachtungen, welche ich zum Zwecke der Prüfung meiner thermochemischen und meiner geachteten Thermometer anstellte, haben mir die Ueberzeugung verschafft, dass die Summe der bei der Einstellung und Ablesung jeder doppelten Beob-

achtung zum Messen einer Entfernung stattfindenden Versuchsfehler nie grössere Abweichungen ergibt, als  $\frac{5}{1000}$  mm für eine doppelte Beobachtung. Das Mittel aus 5 Beobachtungen ergibt einen Fehler, welcher stets weniger als  $\frac{1}{1000}$  mm beträgt.

#### Art der Ausführung der Messungen.

Beim Beginn der Beobachtungen stellt man das Instrument so fest als möglich in 4 bis 5 m Entfernung von dem zu beobachtenden Gegenstand auf und regulirt durch die drei unteren Schrauben mit Hilfe der Libelle *N* die verticale Stellung der Säule. Die in der Geodäsie und Topographie bekannten Methoden gestatten es, die Säule *T* vollkommen vertical zu stellen, wenn man nur sicher ist, dass die Libelle vollkommen rectificirt ist. Wir wollen auf diesem Punkte nicht länger verweilen, auch nicht auf der genauen Einstellung des Spinnwebnetzes, welche sehr genau ausgeführt werden muss, um den Irrthum durch Parallaxe zu vermeiden, welcher einen ausserordentlichen Einfluss auf die Resultate haben würde, da die zu messenden Entfernungen sehr klein sind.

Nachdem dies geschehen ist, befestigt man in einer Entfernung von 4 bis 5 m vom Objectiv des Fernrohres ein weisses Blatt Papier, auf welchem man vorher mit dem Lineal zwei feine horizontale Linien gezogen hat, deren verticale Entfernung 10 bis 20 mm beträgt. Man richtet das Fernrohr in der Weise, dass eine der Linien sich genau im Mittelpunkt des Intervalles befindet, welches die beiden horizontalen Fäden des Netzes von einander trennt, indem man das Fernrohr mittelst der Schraubenmutter *R* je nach Bedürfniss hebt oder sinkt. In diesem Moment liest man den Theilpunkt auf der graduirten Trommel ab, welcher durch den Zeiger angegeben wird. Dann dreht man von neuem den Kopf der Schraubenmutter, bis die zweite gezogene Linie die Stelle im Fernrohr eingenommen hat, welche vorher die erste Linie inne hatte, und liest dann von neuem den Theilstrich auf der graduirten Trommel ab. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen giebt alsdann die verticale Entfernung der beiden Linien an. Wenn man nun die Schraube *a* löst und das ganze System hebt oder senkt, bis man die zuerst beobachtete Linie ungefähr innerhalb des Intervalls zwischen den horizontalen Fäden wiederfindet, und dann die Ablesungen nach der angegebenen Methode wiederholt, so wird man von neuem die Entfernung zwischen den beiden Linien messen, aber diesmal in einem andern Theile der Mikrometerschraube. Da die Messungen stets mit zwei Versuchsfehlern, einem bei jeder Beobachtung, behaftet sind, welche die algebraische Summe der Versuchsfehler der Einstellung, der Visirung und der Parallaxe

bilden, Fehler, die übrigens bei einem geschickten Beobachter schliesslich fast constant werden, so ist es ersichtlich, dass, wenn wir mit  $E$  den Versuchsfehler bei jeder Einstellung bezeichnen, mit  $A_0$  und  $A_1$  die gefundenen Werthe der verticalen Entfernung der beiden Linien in zwei verschiedenen Regionen der Mikrometerschraube, wir, wenn wir das Mittel von  $n$  Beobachtungen für jeden Theil der Schraube nehmen, erhalten müssen:

$$\frac{n A_0}{n} + \varepsilon = \frac{n A_1}{n} + \varepsilon.$$

Wenn dieser Gleichung nicht innerhalb der Versuchsfehler, welche die Methode mit sich bringt, und deren Werth wir für das Mittel aus 5 Beobachtungen zu  $+ \frac{1}{1000}$  mm bestimmt haben, Genüge geschieht, so muss man daraus schliessen, dass entweder eine Unregelmässigkeit im Schraubengange existirt oder dass die Trommel eine Excentricität besitzt, welche eine solche Störung hervorzurufen im Stande ist. Diese Unregelmässigkeiten, welche ich bei meinem Instrument nicht habe beobachten können sind nothwendiger Weise periodisch und lassen sich durch eine convergente Reihe von der Form  $Fx = A_1 \sin(u - \alpha_1) + A_2 \sin 2(u - \alpha_2) + A_3 \sin 3(u - \alpha_3) + \dots + A_n \sin n(u - \alpha_n)$  ausdrücken, worin  $u$  die beobachteten Abtheilungen der Trommel bezeichnet, welche mit der entsprechenden Region der Schraube correspondiren;  $A_1 A_2 A_n$  sind die Constanten der Rechnung und  $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_n$  die Winkelwerthe für die Drehung der Trommel, der Radius derselben gleich 1 gesetzt. Man weiss, dass die höheren Werthe dieser Reihe neben dem ersten vernachlässigt werden können, und auch dieser hat bei einem gut construirten Instrument keinen in Rechnung zu ziehenden Werth.

Das Instrument ist in dieser Weise controllirt, nachdem wir dieselbe Länge in verschiedenen Theilen der Mikrometerschraube gemessen haben. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass der Werth der Schraubenhöhe der Mikrometerschraube (z. B. in Theilen von Millimetern) uns in unserem Falle garnicht interessirt, aber dass man denselben sehr genau feststellen könnte, wenn man genau in derselben Weise operirt, wie es eben beschrieben wurde, aber unter Anwendung einer genau bekannten Entfernung oder Länge. Es handelt sich nun darum, zu der Eintheilung der Intervalle eines Thermometers überzugehen. Nach dem, was früher gesagt worden ist, ist es verständlich, dass dieses Problem zwei Fragen in sich schliesst, nämlich:

1. Die Bestimmung des Werthes der Abtheilungen des Thermometers in Abtheilungen der Trommel der Mikrometerschraube.
2. Die Messung der Entfernung, welche das Ende der Quecksilbersäule von den beiden Theilstrichen trennt, zwischen denen sie sich befindet.

Die erste Frage schliesst also die Bestimmung eines oder mehrerer Werthe in sich, welche als Constanten in die Rechnung eingeführt werden müssen. Wenn das zu untersuchende Thermometer eines ist, welches man mit dem Namen eines Thermometers mit willkürlicher Scala bezeichnet, so enthält dasselbe Abtheilungen, welche gewöhnlich Partien von gleicher Länge aber von verschiedener Capacität darstellen. Es wird daher genügen, eine gewisse Zahl dieser Abtheilungen zu messen, um ihren Werth ausgedrückt in Abtheilungen der Mikrometertrommel zu kennen. Ganz anders liegt der Fall bei den Thermometern, deren Abtheilungen durch vorhergehende Calibrirung der Thermometerröhre rectificirt sind. Die Theilstriche bezeichnen alsdann gleiche Capacitäten aber keineswegs gleiche Längen, und man muss den Werth jeder Abtheilung des Thermometers in Abtheilungen der Mikrometertrommel bestimmen. Ich habe dieses Studium unternommen mit einem Thermometer, von welchem später die Rede sein wird, und habe dabei Gelegenheit gehabt, die Methode an 5600 Messungen zu prüfen. Meine Beobachtungen haben ergeben, dass das Thermometer selbst innerhalb sehr kleiner Längenabschnitte der Röhre calibrirt worden war, was man an den periodisch wiederkehrenden Ungleichheiten der Längen, welche die Theilstriche bezeichneten, bemerken konnte.

Es ist daraus ersichtlich, dass die Prüfung der Abtheilungen eines calibrirten und in Folge dessen in Stücke von gleicher Capacität getheilten Thermometers eine sehr langwierige und langweilige Operation ist. Um diesem Uebelstand so viel als möglich entgegenzuwirken, wende ich ein Verfahren an, welches meiner Ansicht nach gestattet, die genauesten Resultate mittelst einer möglichst geringen Anzahl von Ablesungen und Messungen zu erreichen, indem man gleichzeitig bis zu einem gewissen Grade die Fehler der Einstellung und des Visirens, welche sich ergeben können, eliminirt.

Diese Methode besteht in folgendem. Nehmen wir an, man wolle eine Gruppe von  $n$  Abtheilungen eines Thermometers prüfen. Der Einfachheit wegen wollen wir die Zahl der Theilstriche in unserem Beispiel gleich 4 setzen und sie respective mit den Buchstaben  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  bezeichnen. Zwischen diesen vier Theilstrichen befinden sich drei zu messende Längen, welche wir  $u'$ ,  $u''$ ,  $u'''$  nennen und welche den Intervallen zwischen den genannten Theilstrichen gleich sind. Man richtet nun das Fernrohr des Instrumentes mittelst der Mikrometerschraube derart, dass der erste Theilstrich  $a$  sich so genau als möglich zwischen den beiden horizontalen Fäden des Mikrometers befindet, und liest die Zahl der durch die Trommel der Schraubemutter bezeichneten Abtheilungen ab. Darauf verschiebt man das Fernrohr mittelst der Schraube in verticaler Richtung, bis der zweite Theilstrich  $b$  sich in Beziehung auf die Fäden des Netzes an der

Stelle des ersten befindet, und liest von neuem ab. Die Differenz der beiden Ablesungen stellt die verticale Entfernung dar, welche die beiden Theilstriche von einander trennt. Diese Entfernung wird also gemessen, aber die Messung ist mit den Fehlern der Einstellung, der Visirung und der Ablesung behaftet, welche man bei jeder einfachen Beobachtung begeht. Wir drücken dieselben durch  $\frac{2\varepsilon}{1}$  aus, indem wir  $\varepsilon$  den bei jeder Beobachtung gemachten Fehler nennen. Indem wir in derselben Weise mit den Intervallen, die sich zwischen den Theilstrichen  $b$  und  $c$  und  $c$  und  $d$  befinden, vorgehen, erhalten wir die Werthe dieser Entfernungen ausgedrückt in Einheiten des Mikrometers; es seien die Werthe  $n'_1, n''_1, n'''_1$ . Nachdem dies geschehen ist, beginnt man die Messungen von neuem, indem man zum Ausgangspunkt den Theilstrich  $a$  nimmt, und misst das Intervall, welches ihn von dem Theilstrich  $c$  trennt, ohne bei dem Theilstrich  $b$  eine Ablesung vorzunehmen. Man beobachtet in gleicher Weise den verticalen Abstand, welcher  $b$  von  $d$  trennt und erhält so die Werthe  $n'_2, n''_2$  der verticalen Entfernungen zwischen je zwei und zwei Theilstrichen, indem man nur nöthig hat zwei Einstellungen und zwei Ablesungen mittelst des Fernrohres vorzunehmen. Es ist ersichtlich, dass, da die Fehler gleichfalls wie im obigen Falle durch  $2\varepsilon$  dargestellt werden, der Fehler, welcher definitiv begangen wird, sich in dieser Weise auf  $\frac{2\varepsilon}{2} = \varepsilon$  reducirt, da wir zwei Abtheilungen mittelst einer einzigen Messung, welche zwei Intervalle in sich fasst, bestimmt haben. Endlich misst man die Entfernung, welche die Theilstriche  $a$  und  $d$  von einander trennt, und erhält einen Werth  $n'_3$ , welcher die Entfernung zwischen dem ersten und letzten Theilstrich angiebt, gemessen mittelst nur zweier Ablesungen. In diesem Falle reducirt sich der Fehler auf  $\frac{2\varepsilon}{3}$ , da wir durch nur zwei Einstellungen die Werthe von drei Abtheilungen des Thermometers bestimmen.

Allgemein führt man die Messungen einer Gruppe von Abschnitten in der Weise aus, dass man zunächst die Intervalle misst, welche jeden Theilstrich vom nächsten trennen, dann die Intervalle zwischen je zwei und zwischen je drei Theilstrichen. Die Summe der zu messenden Entfernungen ist für  $n + 1$  Theilstriche gleich  $n + (n - 1) + (n - 2) + (n - 3) + \dots + [n - (n - 1)]$ . In unserem Falle ist  $n = 4$ , die Zahl der zu messenden Längen also = 6.

Bei diesem Vorgehen erhält man schliesslich die verticalen Entfernungen der Theilstriche  $a, b, c$  und  $d$  durch Beobachtungen, welche die Werthe der folgenden Entfernungen ergeben:

$ab$	$bc$	$cd$	(von jedem Theilstrich zum nächsten),
$ac$	$bd$		(von zwei zu zwei Theilstrichen),
$ad$			(von drei zu drei Theilstrichen).

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Fehler der Einstellung und Visirung kleiner und kleiner werden, je mehr man die Ausdehnung der gemessenen Strecke vergrössert; andererseits aber ist es nicht vortheilhaft, grosse Längen zu messen, nicht nur, um Complicationen in den Rechnungen zu vermeiden, sondern auch um nicht Störungen in die Messungen einzuführen. Um schliesslich die Werthe für die gemessenen Entfernungen zu erhalten, combinire ich diese Werthe derart, dass ich denjenigen einer jeden Abtheilung als Function sämtlicher angestellter Beobachtungen erhalte. In dieser Weise haben alle Messungen, um mich eines Ausdrucks der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu bedienen, das gleiche Gewicht. In dem hier besprochenen Falle könnte man die Rechnungen derart anstellen, dass man die erlangten Werthe so vertheilt, dass sie drei Gleichungen für jede gemessene Entfernung liefern. Die Gleichungen wären:

$$ab = ad - (bc + cd)$$

$$ab = ac - bc$$

$$ab = ad - bd$$

$$bc = ad - (ab + cd)$$

$$bc = bd - cd$$

$$bc = ac - ab$$

$$cd = ad - (ab + bc)$$

$$cd = ad - ac$$

$$cd = bd - bc$$

Diese Gleichungen würden die Werthe für jede beobachtete Länge liefern.

Wenn man die Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate behandelt, so erhält man schliesslich die wahrscheinlichsten Werthe für die Entfernungen, welche die Theilstriche  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  von einander trennen, ausgedrückt in mikrometrischen Werthen.

Nachdem man diese Berechnungen für die ganze Länge der Thermometerscala, oder wenigstens für den Theil, welcher die Temperaturen, die man zu studiren wünscht, enthält, ausgeführt hat, bleiben nur noch die Messungen der Entfernungen zwischen dem Ende der Quecksilbersäule und den beiden Theilstrichen, zwischen denen dasselbe sich befindet, vorzunehmen. Das Verhältniss zwischen der Zahl, welche diese Entfernung ausdrückt und zwischen dem in Umdrehungen oder Abschnitten des Mikrometers ausgedrückten Werth der Thermometerabtheilung, stellt den Theilpunkt dieser Abtheilung dar, an welchem sich die Quecksilbersäule befindet.

Ich lasse einige Beispiele folgen, welche ich ohne Auswahl aus meinem Beobachtungsheft herausgreife, und mittelst deren man sich einen Begriff von der Genauigkeit wird machen können, welche meine Methode ermöglicht.

## I.

Bestimmung des Werthes des Grades.

Geaichtes Thermometer No. 9258, verfertigt von Baudin in Paris. Hundertgradige Scala von  $-0.5^{\circ}$  bis  $+100.5^{\circ}$  eingetheilt in zehntel Grade.

Entfernung der Theilstriche 97.8 bis 97.9 ausgedrückt in mikrometrischen Abtheilungen . . . = 96.

Entfernung vom Ende der Quecksilbersäule und dem Theilstrich  $97.8^{\circ}$  in mikrometrischen Abtheilungen. (Das Thermometer wurde in den Dampf siedenden Wassers getaucht.) . . . = 75.

Es ist also

$$\frac{75}{96} = 0.7812.$$

Das Instrument zeigt also  $97.87812^{\circ}$  an.

Entfernung vom Theilstrich  $0^{\circ}$  bis zum Theilstrich  $-0.1^{\circ}$  des Thermometers in Mikrometerabtheilungen . . . = 102.

Abstand vom Ende der Quecksilbersäule des Thermometers bis zum nächsthöheren Theilstrich  $0^{\circ}$ . (Das Thermometer tauchte in schmelzendes Eis ein.) . . . = 28.

Mithin

$$\frac{28}{102} = 0.2745.$$

Das Instrument zeigte also im schmelzenden Eise  $-0.02745^{\circ}$ .

Nach Beobachtung des Barometers und Anbringung aller nothwendigen Correcturen wurde als Werth eines Grades erhalten:

$$1^{\circ} = 0.999644 \text{ am 21. November 1882.}$$

Nachdem das Barometer am folgenden Tage einer Schwankung von mehr als 6 mm unterworfen gewesen war, hielt ich es für nützlich, das Experiment zu wiederholen, welches nun nothwendiger Weise ganz andere Daten ergeben musste, da die Temperatur des Dampfes, welcher dem atmosphärischen Luftdruck das Gleichgewicht hält, eine ganz andere sein musste.

Die Resultate waren folgende:

## II.

Dasselbe Thermometer.

Bestimmung des Werthes des Grades.

Entfernung des Theilstrichs 98.1 vom Theilstrich 98.2 in mikrometrischen Abtheilungen . . . = 98.

Entfernung zwischen dem Ende der Quecksilbersäule und dem Theilstrich 98.1. (Das Thermometer befand sich im Dampfe siedenden Wassers.) . . . = 62.

Also

$$\frac{62}{98} = 0.632.$$

Das Instrument zeigte im Dampfe siedenden Wassers  $98.1632^{\circ}$ .  
Entfernung des Theilstrichs  $0^{\circ}$  vom Theilstrich  $+ 0.1^{\circ}$  in Mikrometerabtheilungen . . . . = 99.

Entfernung zwischen dem Ende der Quecksilbersäule und dem unteren Theilstrich  $0^{\circ}$ . (Das Thermometer tauchte in schmelzendes Eis.) . . . . = 6.

Mithin

$$\frac{6}{99} = 0.06061.$$

Das Thermometer zeigte im schmelzenden Eise  $+ 0.06061$  Abtheilungen.

Nach Ausführung aller Rechnungen erhält man für den Gradwerth:  $1^{\circ} = 0.999635$  Abtheilungen.

Wir haben also

Werth des Grades:

$$21. \text{ November } 1882 = 0.999644$$

$$22. \quad \text{»} \quad 1882 = 0.999635$$

$$\text{Differenz } 0.000009.$$

Eine im Monat Juli 1882 mit demselben Instrument angestellte Beobachtungsreihe ergab für den Werth des Grades:

$$1. \text{ Juli } = 1.00002$$

$$5. \quad \text{»} \quad = 1.00001$$

$$6. \quad \text{»} \quad = 1.00003$$

$$19. \quad \text{»} \quad = 1.00002.$$

Die Differenz zwischen dieser Reihe und derjenigen, welche 8 Monate früher erhalten worden war, ist absolut durch eine Verschiebung des Nullpunktes bedingt. Ich muss noch bemerken, dass ich das Thermometer stets wenigstens 4 Stunden lang der Temperatur des Dampfes von siedendem Wasser ausgesetzt habe, eine Zeit, die mir übrigens nothwendig erscheint zur Erreichung eines regulären Zustandes der Quecksilbersäule.

### III.

Vergleichung des Thermometers No. 9538, mit einer Scala von  $- 0.3^{\circ}$  bis  $+ 14^{\circ}$ , eingetheilt in fünfzigstel Grade, mit dem geachteten Thermometer No. 9258.

Um diese Vergleichung anzustellen, habe ich die beiden Thermometer in ein grosses, mit Wasser angefülltes und mit einem Rührwerk versehenes Gefäss getaucht. Die Ablesungen wurden mittelst des Fernrohrs angestellt, und zwar bei dem Thermometer No. 9538 bis zu  $\frac{1}{200}$  Grad, bei dem Thermometer No. 9258 durch genaues Messen der Bruchtheile der Abtheilungen mittelst des Mikrometers.

Die beiden Beobachtungsreihen wurden von der Verschiebung des Nullpunktes corrigirt und die Werthe des geaichtes Thermometers reducirt nach dem Werthe des Grades dieses Instrumentes. Nur die thatsächlichen Zahlen sind aufbewahrt worden.

Datum der Beobachtung	Geaichtes Thermometer $\theta$	Thermometer No. 9538 $\theta'$	Differenz $\theta - \theta'$
27. Januar 1883 . . . .	11.771	11.710	0.061
27. » » . . . .	12.870	12.810	0.060
27. » » . . . .	12.374	12.310	0.064
30. » » . . . .	13.292	13.230	0.062
31. » » . . . .	12.435	12.365	0.070
1. Februar 1883 . . . .	12.175	12.110	0.065
4. » » . . . .	12.426	12.355	0.071
6. » » . . . .	12.279	12.215	0.064
6. » » . . . .	12.873	12.810	0.063
6. » » . . . .	12.821	12.760	0.061
6. » » . . . .	12.805	12.750	0.055
6. » » . . . .	12.823	12.755	0.068
8. » » . . . .	13.040	12.975	0.065
9. » » . . . .	13.071	13.010	0.061
10. » » . . . .	12.622	12.565	0.057
13. » » . . . .	12.641	12.580	0.061
Mittel . . . .			0.063

Die Differenz zwischen den beiden Thermometern beträgt also  $0.063^{\circ}$ . Der mittlere Fehler bei jeder Beobachtung ist  $\pm 0.004^{\circ}$ . Wendet man diese Beobachtungen zur Bestimmung des Gradwerthes des Thermometers No. 9538 an, so erhält man:

Datum der Beobachtung	Normal- thermometer	Thermometer No. 9538
30. Januar . . . . .	13.292	13.230
1. Februar . . . . .	12.175	12.110
	1.117	1.120
8. Februar . . . . .	13.040	12.975
27. Januar . . . . .	11.771	11.710
	1.269	1.265

Ich glaube, die Vortheile und die Dienste, welche diese Methode zu leisten im Stande ist, genügend gezeigt zu haben, es ist nicht mehr nöthig, auf die Möglichkeit einzugehen, an einem Thermometer, welches nur ganze Grade anzeigt, noch  $\frac{1}{10}$  oder selbst  $\frac{1}{100}$  Grad abzulesen. Die Beobachtungen lassen sich mit Hülfe des oben beschriebenen Instrumentes mit äusserster Leichtigkeit ausführen, und es ist mir oft vorgekommen, dass ich die Ablesungen mit demselben

schneller ausführte als mit blosser oder mit einer Loupe bewaffnetem Auge. Es ist übrigens bei der bekannten Trägheit der Thermometer ersichtlich, dass es absolut nothwendig ist, dass sich die Quecksilbersäule während einer gewissen Zeit fest einstellt, damit man annehmen kann, dass die Temperatur des Instrumentes dieselbe ist wie die der umgebenden Massen. Mag diese Zeit nur 10 Secunden betragen, so genügt sie doch zur Ausführung einer vollständigen Ablesung, und man beseitigt dabei eine Menge von Fehlerquellen, wie Nähe des Beobachters, Parallaxe u. s. w.

Ich will zum Schluss noch hinzufügen, dass ich die Methode auf die Theilung und Unterabtheilung einer Menge von Längen angewandt habe, wie z. B. Eintheilung von Eudiometern, Messung des Capillaritätsmeniscus, genaue Ablesung an Barometern, welche auf dem Glase in halbe Millimeter getheilt sind, Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten u. s. w. Die Resultate waren stets zufriedenstellende.

Madrid, 4. Juli 1888. Privatlaboratorium.

**609. Fr. Kehrmann: Ueber den Einfluss der Gegenwart von Halogen-Atomen und Alkylresten im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe.**

(Eingegangen am 12. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während in Folge der bekannten Arbeiten von H. Goldschmidt<sup>1)</sup>, Ilinski<sup>2)</sup>, Koreff<sup>3)</sup>, Nietzki und Kehrmann<sup>4)</sup>, Nietzki und Guitermann<sup>5)</sup>, Hantzsch und Zeckendorff<sup>6)</sup>, Goldschmidt und Schmidt<sup>7)</sup>, Goldschmidt und Strauss<sup>8)</sup> das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*- und *p*-Chinone ziemlich weit gediehen ist, liegen bisher nur von zwei Seiten zuverlässige Angaben über Halogenderivate der Chinonoxime vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 857, 2063; XVIII, 568, 2228.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2581; XIX, 34.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 176.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 613.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXI, 428.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XX, 2796.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XVII, 2060.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XX, 1607.