

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und
Verbrennung von Kohlenwasserstoffen**

Haber, Fritz

München, 1896

Anhang. Ueber die Temperaturmessung im elektrischen Rohrofen

[urn:nbn:de:bsz:31-270114](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270114)

Anhang.

Ueber die Temperaturmessung im elektrischen Rohrofen.

Um die Temperaturen im elektrischen Ofen zu messen, diente das Le Chatelier'sche Thermopaar, dessen Eignung zur exacten Temperaturbestimmung durch Holborn und Wien vollkommen bestätigt, und dessen Benutzung durch den Umstand erleichtert ist, dass die physikalisch-technische Reichsanstalt die Aichung von Thermopaaren übernimmt. Das Le Chatelier'sche Thermopaar besteht bekanntlich aus zwei Drähten, deren einer aus reinem Platin gefertigt ist, während der andere aus einer Legirung von 10% Rhodium und 90% Platin hergestellt ist. Diese Drähte lassen sich in der Knallgasflamme leicht mit ihren Enden vereinigen und stellen alsdann ein Thermoelement dar, für welches der Zusammenhang der thermoelektrischen Kraft mit der Temperatur in diesem Falle durch folgende aus dem Aichungsergebniss der Reichsanstalt entnommene Tabelle gegeben war. Zur Messung

Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur.

600 °	5240 Mikrovolt,
700 °	6310 »
800 °	7430 »
900 °	8600 »
1000 °	9810 »
1100 °	11030 »
1200 °	12260 »
1300 °	13510 »
1400 °	14770 »

der elektromotorischen Kraft kann jedes feine Galvanometer benutzt werden, dessen Widerstand so gross ist, dass die Summe aller Spannungsverminderungen von der Löthstelle bis zu den Klemmen des Instrumentes gegenüber dem Potentialunterschied zwischen diesen Klemmen unmerklich klein wird. Le Chatelier benutzte ein Galvanometer nach d'Arsonval, dessen Widerstand sehr gross war, und das nach seinem Vorgange Anfangs bei den hier beschriebenen Untersuchungen gleichfalls zur Verwendung kam.

Vivian B. Lewes, welcher das Thermopaar früher benutzt hat, verwendete ein Galvanometer von kleinem Widerstande und schaltete Widerstand vor. Dieses Verfahren ist nicht zweckmässig. Der Spannungsabfall entspricht, wenn ein grosser Widerstand im Stromkreise liegt, folgender Figur 10, wenn der Widerstand mit *bc* bezeichnet wird.

Le Chatelier misst nun den Abfall auf der Strecke *bc*, indem er *b* und *c* zu Klemmen seines Galvanometers macht. Lewes hingegen misst den Spannungsabfall zwischen *ab* oder *cd*. Ist das Thermopaar unter Benutzung derselben Anordnung geaicht — Lewes verbindet die Aichung des Thermopaars mit der Auswerthung seiner Galvanometerausschläge, indem er das Thermopaar in schmelzende Salze taucht, deren Schmelzpunkt bekannt ist, und die am Galvanometer auftretenden Ausschläge bestimmt —, so sind die Ergebnisse naturgemäss richtige, ihre Genauigkeit ist aber eine viel geringere.

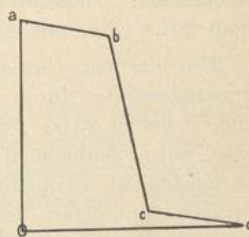


Fig. 10.

Die Messung der elektromotorischen Kraft mittelst der Compensationsmethode während der Zersetzungsversuche durchzuführen, konnte nicht rathsam erscheinen, da die Ausführung der Bestimmung mehr Zeit und Aufmerksamkeit beansprucht, als für sie neben den anderen Beobachtungen übrig blieb.

Es war also erforderlich, die Ausschläge des Arsonval auszuwerthen. Für diese Auswerthung boten sich zwei Wege. Entweder wurde das Thermopaar auf bekannte Temperaturen erhitzt und der Ausschlag gemessen, den es hervorbrachte, oder es wurde diejenige elektromotorische Kraft, welche nach der Aichung der Reichsanstalt dem benutzten Thermopaar bei bestimmten Temperaturen zukam, in anderer Weise an den Klemmen des Galvanometers erzeugt, und der Ausschlag beobachtet. Die erste Methode scheint einfacher, ist es aber durchaus nicht, da die Erzeugung von genau bekannten Temperaturen zwischen 500° und 1500° nicht bequem ist. Schmelzpunkt- und Siedepunkt-Bestimmungen in diesem Intervall sind zwar zahlreich ausgeführt, nur für wenige Substanzen aber stehen die Werthe sicher fest; bei den meisten sind die Zahlen der verschiedenen Forscher so abweichend, dass die Bestimmungen unmöglich zur Grundlage einer Aichung gemacht werden können. Es wurde deshalb die zweite Methode vorgezogen. Die Erzeugung bekannter elektromotorischen Kräfte an den Galvanometerklemmen geschah mittelst eines Clark'schen Normalelementes, welches durch verschiedene Widerstände von 20 000 Siemens aufwärts geschlossen wurde. Die elektromotorische Kraft des Clark'schen Elementes, welches auf diese Weise benutzt wird, ist naturgemäss nicht mehr gleich seiner Klemmenspannung im stromlosen Zustande. Es war also nothwendig, den Spannungsverlust im Normalelement zu kennen, wenn dasselbe in dieser Weise geschlossen wurde, bzw. seinen inneren Widerstand zu bestimmen. Diese Messung wurde so ausgeführt, dass das Normalelement durch einen Accumulator in üblicher Weise compensirt wurde, wobei ein Spiegelgalvanometer von geringem Widerstand zur Beobachtung der Stromlosigkeit diente. Nach erfolgter Compensation wurde in einem Nebenschluss das Normalelement durch 20 000 Siemens geschlossen, und der im Compensations-Stromkreis auftretende Strom durch passende Aenderung der Widerstände auf Null gebracht. Zwei Beobachtungsreihen ergaben bei einer Temperatur von $16,5^{\circ}$ C. einen Spannungsabfall von 0,569 % bzw. 0,563 %.¹⁾ Aus dem Mittelwerth von 0,566 berechnet sich der innere Widerstand des Normalelementes zu 113,14 Siemens = 106,7 Ohm. Es bedurfte nunmehr nur noch der Messung des Widerstandes des Arsonval'schen Galvanometers, um eine Auswerthung der Skalenausschläge zu ermöglichen. Diese Widerstandsmessung wurde mit der Brücke ausgeführt und ergab 208,9 Ohm mit einem wahrscheinlichen Fehler von weniger als 0,2 Ohm.

Um darüber Gewissheit zu gewinnen, dass die elektromotorische Kraft des Normalelementes durch die — stets nur kurz dauernde — Schliessung mit Widerständen bis zu 20 000 Siemens hinab keine merkliche bleibende Aenderung erfahren hatte, wurde schliesslich das benutzte Normalelement so gegen ein anderes geaichtes Normalelement geschaltet, dass die positiven Pole direct, die negativen durch das Spiegelgalvanometer, dessen Ausschläge in der beschriebenen Weise ausgewerthet waren, und einen Widerstand verbunden waren. Der Temperaturunterschied der Normalelemente betrug $0,1^{\circ}$ C. Dabei ergab sich ein Unterschied der elektro-

¹⁾ Die Temperatur ist nur für die thermoelektrische Kraft des Normalelementes, nicht aber für die minimale Aenderung der bei 15° geaichten Widerstände in Rechnung gezogen.

motorischen Kraft von 0,00017 Volt, d. h. eine Abweichung, welche hinter der zulässigen Verschiedenheit der Normalelemente von 0,1% erheblich zurückbleibt.

Die Auswerthung der Skalenausschläge war nach diesen Vorarbeiten zwar ohne erheblichen Zeitaufwand möglich, und die Beobachtung selbst war gegenüber Messungen nach der Compensationsmethode vereinfacht; es wurde indessen als eine wesentliche Erleichterung empfunden, als die Firma Keiser und Schmidt ein nach Angabe von Wien hergestelltes Galvanometer ohne Spiegelablesung für die Messung der elektromotorischen Kraft zur Verfügung stellte. Die Skala des Instrumentes zeigt direct 0,0001 Volt und gestattet, 0,00001 Volt zu schätzen. 0,0001 Volt entsprechen zwischen 500° und 1500° einem Temperaturunterschied von ca. 10° C. an der Löthstelle. Der Widerstand des Instruments betrug, mit der Brücke gemessen, 303,1 Ohm. Seine Dämpfung war eine vorzügliche.¹⁾

Die Skala des Instrumentes wurde nach demselben Verfahren, das für die Aichung der Ausschläge des Arsonval benutzt wurde, controllirt und ergab für

Berechnet.	Gemessen.
0,01076 Volt	0,01076 Volt
0,01433 »	0,01432 »
0,01228 »	0,01229 »

Um das Thermoelement zur Temperaturmessung im elektrischen Ofen zu verwenden, bedurfte es jetzt nur noch einer Vorrichtung, welche es vor der Einwirkung der erhitzten Gase schützte. Lewes lässt die Löthstelle selbst ungeschützt und umschmilzt nur die Drähte selbst mit Glas. Dieses Verfahren erscheint indessen bedenklich, und es wurde vorgezogen, durch das Glas- bzw. Porcellanrohr, in dessen Inneren die Zersetzung vorgenommen wurde, eine sehr dünnwandige Glas- bzw. Porcellan-capillare hindurch zuziehen, in welche das Thermoelement seinerseits eingezogen wurde. Die Capillare war länger als das äussere Rohr und lief durch je zwei diametrale Ausgänge des T-Stückes, welche am Rohreingang und Rohrausgang in der aus der Zeichnung (Fig. 5 S. 46) ersichtlichen Weise angebracht waren, und durch deren dritten Schenkel vorn die Dampfzufuhr, hinten der Gas- und Theerabgang erfolgte. Die Drähte des Thermoelementes waren zunächst an feine Kupferdrähte gelöthet, welche je 1/2 m lang waren und 0,15 qmm Querschnitt besaßen. Die Löthstellen lagen stets in Eis. Diese Kupferdrähte wurden mit ihrem anderen Ende durch Quecksilber-contacte mit starken anderen Kupferdrähten verbunden, welche zu dem einige Meter entfernt stehenden Galvanometer führten.

Der Widerstand der Kupferdrähte war verschwindend, dagegen betrug der der Thermodrähte:

Platinrhodiumdraht	1,486 Ohm	} pro 1 m.
Platindraht	2,641 »	

Der Widerstand im Stromkreis ausserhalb des Galvanometers erreichte dadurch im Ganzen 2,75 Ohm. Diese Grösse ist nicht mehr ganz verschwindend gegen den Widerstand des Galvanometers von Keiser und Schmidt, sondern bedeutet einen Fehler von 0,9% in der Temperatur. Es ist indessen davon abgesehen worden, die gemessenen Temperaturen umzurechnen und die in den Schemas und im Text des Abschnittes III gegebenen Zahlen sind die unmittelbar beobachteten, da die Schwankungen in der Temperatur der Löthstelle erheblicher waren, als diese constante Abweichung, die bei 900° z. B. 8° C. beträgt.

¹⁾ Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1895 S. 431.

Eine Beeinflussung der Angaben des Thermoelementes durch Schwankungen der Stromstärke im Erhitzungsrohr, welche sich durch eine Zuckung des Galvanometerzeigers bei rascher Aenderung des Erhitzungsstromes hätte verrathen müssen, fand ebensowenig statt, wie sie aus theoretischen Erwägungen zu erwarten war.

Die Ermittlung der in den Schemas angegebenen Zahlen geschah so, dass das Thermoelement, auf dessen Drähten feine Marken angebracht waren, im Ofen bezw. in der inneren Capillare hin und her geschoben und die Aenderungen des Ausschlags am Galvanometer abgelesen wurden. Nach einigen Messungen wurde immer wieder der Anfangspunkt controllirt, der dauernd constant bleibt, wenn die Messung nicht zu rasch nach dem Beginn des Anheizens unternommen wird. Die Temperatur ändert sich beim Dampfdurchgang und erfordert ein Nachreguliren der Stromstärke. Auch die Temperaturvertheilung verschiebt sich etwas im Heizraume. Die während des Gasdurchganges eruierten Temperaturen können während mehrerer Stunden innerhalb weniger Grade constant erhalten werden. Sie schwanken, wofern die Stromstärke im Heizstrom nicht geändert wird, nur in Folge Aenderungen der Vergasungsgeschwindigkeit, für welche sie eine sehr deutliche Indication abgeben.