2. *Untersuchungen über Platinwiderstände und Petrolätherthermometer; von L. Holborn.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Nachdem für die Reichsanstalt ein Linde'scher Apparat für Luftverflüssigung angeschafft war, ist die Untersuchung von Petrolätherthermometern wieder aufgenommen, die von Hrn. Kohlrausch bei Gelegenheit von Versuchen im Linde'schen Laboratorium zu München angegeben wurden.¹⁾ Da ich Platinwiderstände, die an das Wasserstoffthermometer angeschlossen waren, als Normalthermometer benutzte, so bot sich auch die Gelegenheit, die früher von W. Wien und mir ausgeführte elektrische Messung tiefer Temperaturen²⁾ fortzusetzen.

An der Untersuchung beteiligte sich bis zu seinem Abgang von der Reichsanstalt Herr Day; später nacheinander die Herren Dittenberger und Grüneisen.

1. Vergleichung von Platinwiderständen mit dem Wasserstoffthermometer.

Es sind im ganzen drei verschiedene Platindrähte zu Widerständen benutzt worden. Der erste Draht (Widerstand Nr. 0) von 0,1 mm Stärke, von Heräus (Hanau) bezogen, war bifilar auf ein Glimmerkreuz (60 mm lang) gewickelt, das sich am Boden eines dünnwandigen Glasrohres (250 mm lang und 16 mm weit) befand. Die Zuleitungen bestanden aus 0,5 mm dicken Kupferdrähten, die mit Zinn an die Platinenden gelötet waren und ausserhalb des Glasrohres kupferne Klemmen trugen.

Die beiden folgenden Widerstände (Nr. 1 und 2) waren fertig gewickelt von der Cambridge Scientific Instrument Company bezogen. Die Zuführungen aus Platin waren ohne fremdes

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **60**. p. 1. 1897.

2) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. **59**. p. 213. 1896.

Lot mit den Widerstandsdrähten verschmolzen. Als Schutz dienten 7 mm weite Porzellanrohre.

Die Widerstände Nr. 3, 4 und 5, die später angefertigt wurden, sind aus einer dritten Drahtsorte (von Heräus) hergestellt. Sie wurden in ähnlicher Weise montirt wie die englischen Widerstände, nur wählte man das Glimmerkreuz breiter und die Dicke der Platinzuleitungen geringer. Die Widerstandsdrähte von Nr. 4 und 5 waren 0,2 mm, der von Nr. 3 0,15 mm dick. Sie wurden vor dem Wickeln elektrisch ausgeglüht und nachher mehrere Stunden lang auf 500° erhitzt. Die Schutzhöhren bestanden aus Jenaer Glas 59^{III}.

Um die Platinwiderstände zu messen, schaltete man sie mit einem Normalwiderstand aus Manganin in denselben Stromkreis und verglich die Spannung mittels eines Compensationsapparates. Zu diesem Zweck besaßen die Platinwiderstände an jedem Ende zwei Zuführungen, von denen das eine Paar den Strom zuleitete, während das andere zur Abnahme des Potentials diente. Der Strom des Hauptkreises, dessen Stärke gewöhnlich nicht über 0,002 Amp. betrug, wurde bei jeder Messung commutirt.

Der kleinste der benutzten Platinwiderstände, der 2,5 Ohm bei 0° betrug, erleidet unter diesen Verhältnissen eine Spannungsänderung von 1 MV, wenn sich die Temperatur um 0,05° ändert. Eine solche Grösse ist bei der gewählten Anordnung noch genau mit einem Siemens'schen Galvanometer nach d'Arsonval zu messen. Für die folgenden Beobachtungen ist meistens ein empfindlicheres astatisches Galvanometer benutzt worden.

Als Gasthermometer mit constantem Volumen diente das früher beschriebene Instrument¹⁾, das für den vorliegenden Zweck mit einem Gefäss aus Jenaer Glas 59^{III} (Inhalt 156,8 ccm) versehen wurde. Das Verhältnis des Gefässes zum schädlichen Raum betrug 0,00602. Als Messgas diente elektrolytisch erzeugter Wasserstoff, dessen Druck der internationalen Normalscala entsprechend etwa 1 m Quecksilber bei 0° betrug, und zwar bei zwei verschiedenen Füllungen 986,3 und

1) L. Holborn u. A. Day, Wied. Ann. 68. p. 820. 1899.

994,2 mm. Der Ausdehnungscoefficient des Gases wurde zu 0,003665 bestimmt.

Direct mit dem Wasserstoffthermometer verglichen wurden nur die Widerstände Nr. 0, 1 und 2. Die Widerstände Nr. 3, 4 und 5 sind später indirect mit Hülfe der drei ersten Platinthermometer auf die Wasserstoffscala bezogen.

Als Temperaturbad diente einmal flüssige Luft, die sich in einem Glaszylinder mit evacuirter Wandung von 25 cm Höhe und 8 cm Weite befand, während dasselbe Gefäß zur Herstellung des zweiten Temperaturbades mit einem Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure angefüllt wurde.

Wurde die flüssige Luft sogleich benutzt, nachdem sie aus dem Linde'schen Apparat kam, so lag ihre Temperatur unter -191° ; unter diesen Umständen wurde bis zu $-191,7^{\circ}$ gemessen. Die Temperatur steigt nur langsam an, wenn die flüssige Luft in versilberten Flaschen mit gut evacuirter Wandung aufbewahrt wird; sie erreicht dann am dritten Tag ungefähr -187 bis -188° . Einmal wurde in flüssiger Luft, von der nach sechstägigem Stehen etwa noch $\frac{1}{4}$ Liter vorhanden war, eine Temperatur von $-182,7^{\circ}$ gemessen, die dem Siedepunkt des reinen Sauerstoffs entspricht. Aber hier war die Verdampfung durch mehrfaches Umgießen bei dem vorhergehenden Gebrauch sehr befördert worden.

In dem Beobachtungsgefäß, das wegen der Ablesung der einzutauchenden Petrolätherthermometer nicht versilbert war, fand die Verdampfung schneller statt. Man konnte hier die Temperatur leicht um $\frac{1}{2}^{\circ}$ ändern, indem man den Inhalt des Gefäßes teilweise verdampfen liess oder frische Flüssigkeit aus dem versilberten Aufbewahrungsgefäß zugoss.

Das zweite Temperaturbad, zu dem Schnee von käuflicher Kohlensäure und stets frischer absoluter Alkohol genommen wurde, zeigte sich bei Verwendung des Dewar'schen Gefäßes sehr constant, wenn Kohlensäureschnee stets hinreichend nachgefüllt wurde. Auch die Unterschiede der an verschiedenen Tagen angesetzten Bäder betrugen nur einige Hundertstel Grad, wenn man die Abhängigkeit vom Barometerstande berücksichtigt.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Temperaturen t , die bei dem Barometerstande B (auf 0° reducirt) mit dem

Wasserstoffthermometer beobachtet wurden; t_n sind die auf normalen Druck umgerechneten Werte, deren Mittel $-78,34^\circ$ beträgt. Am zweiten Beobachtungstage wurde das Gefäss des Thermometers zuerst in trockenen Schnee eingeführt, der eine um $0,10^\circ$ tiefere Temperatur als das Gemisch mit Alkohol ergab. Bei den Thermometer-Vergleichungen ist stets der grösseren Genauigkeit halber das Gemisch aus Alkohol und Schnee verwendet worden. Dabei blieb das Gefäss oben offen, sodass nach Bedarf Kohlensäure nachgefüllt werden konnte.

	1899	t	B	t_n
2. November		$-78,33^\circ$	759,2 mm	$-78,31^\circ$
4. „		$-78,44$	756,2	$-78,36$
14. December		$-78,60$	747,4	$-78,35$
23. „		$-78,20$	767,0	$-78,34$

Tab. 1 enthält die Vergleichen der Platinthermometer Nr. 0, 1 und 2 mit dem Wasserstoffthermometer. W bedeutet den beobachteten Wert der Widerstände, und zwar gilt hierbei der Vergleichswiderstand aus Manganin von 4,987 Ohm als Einheit. t bezeichnet die mit dem Wasserstoffthermometer bestimmte Temperatur. Am Fusse der Tabelle sind die Werte der Widerstände für 0 und 100° , sowie die mittleren Temperaturcoefficienten zwischen diesen Grenzen angegeben. Nach den Formeln

$$(0) \quad W = W_0 (1 + 0,003824 t - 0,000000862 t^2),$$

$$(1) \quad W = W_0 (1 + 0,003890 t - 0,000001013 t^2),$$

$$(2) \quad W = W_0 (1 + 0,003889 t - 0,000001003 t^2)$$

sind rückwärts Zahlen für t berechnet. Ihre Differenzen gegen die beobachteten Werte von t lassen die Grösse der Beobachtungsfehler bei der Temperatur der flüssigen Luft erkennen.

In Tab. 2 gebe ich in ähnlicher Anordnung die Daten für die Widerstände Nr. 3, 4 und 5. Die Werte von t sind hier aus der Vergleichung mit den Platinthermometern Nr. 1 und 2 gewonnen, und zwar wurde am ersten Beobachtungstage Nr. 1, an den beiden anderen Nr. 2 für die Vergleichung benutzt. Aus den beobachteten Werten von W sind rück-

Tabelle 1.

1899	Nr. 0			Nr. 1			Nr. 2		
	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>t</i> beob.-ber.	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>t</i> beob.-ber.	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>t</i> beob.-ber.
20. Decbr.	1,0642	— 189,20°	+ 0,01°	0,11520	— 190,90°	— 0,02°	0,23416	— 190,15°	+ 0,05°
	1,0709	— 188,85	0,00	0,11568	— 190,68	— 0,01	0,23587	— 189,75	+ 0,07
	1,0780	— 188,49	— 0,04	—	—	—	—	—	—
	1,0584	— 189,56	— 0,02	0,11664	— 190,24	0,00	0,23274	— 190,63	— 0,11
	1,0721	— 188,72	+ 0,05	0,11765	— 189,78	+ 0,01	0,23353	— 190,38	+ 0,03
22. "	8,0147	— 78,18	0,00	0,38034	— 78,19	— 0,01	0,72083	— 78,26	+ 0,02
	8,0145	— 78,19	0,00	0,38029	— 78,18	+ 0,02	0,72083	— 78,21	+ 0,03
W_0	4,3330	—	—	0,52250	—	—	1,04539	—	—
W_{100}	5,9761	—	—	0,72426	—	—	1,44876	—	—
α	0,003792	—	—	0,003864	—	—	0,003859	—	—

Tabelle 2.

1901	Nr. 3			Nr. 4			Nr. 5		
	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>t</i> beob.-ber.	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>t</i> beob.-ber.	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>t</i> beob.-ber.
12. Jan.	0,45576	— 186,71°	0,00°	0,26144	— 187,16°	+ 0,02°	0,26357	— 187,58°	+ 0,05°
15. "	0,41882	— 191,04	— 0,01	0,24323	— 190,89	— 0,01	0,24816	— 190,71	0,00
18. Febr.	1,3519	— 78,41	— 0,01	0,78180	— 78,60	— 0,01	0,79386	— 78,33	+ 0,07
W_0	1,9722	—	—	1,14178	—	—	1,16113	—	—
W_{100}	2,7431	—	—	1,58796	—	—	1,61509	—	—
α	0,003909	—	—	0,003908	—	—	0,003910	—	—

wärts die Temperaturen für alle drei Widerstände nach der Formel

$$(3, 4, 5) \quad W = W_0 (1 + 0,003934 t - 0,000000988 t^2)$$

berechnet. Innerhalb der Beobachtungsgrenze gilt dieselbe Formel für die aus demselben Draht hergestellten Thermometer.

Was die Haltbarkeit der Widerstände anbetrifft, so sind nie merkliche Änderungen beobachtet, mit Ausnahme von Widerstand Nr. 1, der später bei 0° den Wert 0,52239 hatte, also um etwa $\frac{1}{5000}$ abgenommen hatte.

2. Vergleichung des Stickstoffthermometers mit dem Wasserstoffthermometer.

Bei der früheren mit W. Wien ausgeführten Messung tiefer Temperaturen war der Unterschied zwischen dem Luft- und dem Wasserstoffthermometer bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen worden.¹⁾ Es hatte sich ergeben, dass das erstere um $0,6^\circ$ tiefer zeigt, wenn der Druck bei 0° ungefähr eine Atmosphäre beträgt.

Diese Vergleichung ist mit dem genaueren Luftthermometer wiederholt, das mir jetzt zur Verfügung stand. Dabei sind die Bedingungen etwas abgeändert: statt Luft wurde Stickstoff und als Anfangsdruck der Druck der Normalscala von 1 m Quecksilber gewählt. Im übrigen ist die Bestimmung in derselben Weise wie früher durchgeführt, d. h. es wurden die auf die Wasserstoffscala bezogenen Platinwiderstände mit dem Stickstoffthermometer in flüssiger Luft verglichen.

Bei dem Versuch, der im Januar 1900 mit den Widerständen Nr. 0, 1 und 2 angestellt wurde, betrug der Druck des Stickstoffthermometers 1002,8 mm bei 0° ; für den Ausdehnungscoefficienten der aus Ammoniumnitrit bereiteten Gasfüllung ergab sich der Wert 0,003677.

Tab. 3 enthält die Ergebnisse, nach denen das Stickstoffthermometer bei -190° um $0,50^\circ \pm 0,06^\circ$ tiefer zeigt als das Wasserstoffthermometer.

1) L. Holborn u. W. Wien, l. c. p. 227.

Tabelle 3.

W	t_H ber.	t_N beob.	$t_H - t_N$
Nr. 0			
1,0513	- 189,98°	- 190,43°	0,50°
1,0669	- 189,07	- 189,70	0,63
Nr. 1			
0,11490	- 191,02	- 191,51	0,49
0,11530	- 190,84	- 191,31	0,47
0,11615	- 190,46	- 190,92	0,46
Nr. 2			
0,23335	- 190,38	- 190,83	0,45
0,23568	- 189,85	- 190,36	0,51

3. Vergleichung von Platinthermometern mit dem Stickstoffthermometer bei höherer Temperatur.

Extrapoliert man die oben angegebenen Formeln für die Platinwiderstände, die durch die Messungen bei 0°, -78° und -190° bestimmt sind, über 0° hinaus nach oben, so weichen sie von den beobachteten Werten ab. Bei +100° beträgt der Unterschied schon über 2°. Nun ist von Callendar zuerst bewiesen, dass die Aenderung des Platinwiderstandes mit der Temperatur von 0° bis über 500° durch eine parabolische Gleichung mit grosser Annäherung ausgedrückt werden kann. Um zu prüfen, bis zu welchem Grade diese Darstellung bei tiefen Temperaturen mit der Beobachtung übereinstimmt, habe ich zwei Platinthermometer (Nr. 1 und 4) zwischen 300 und 500° an mehreren Punkten mit dem Stickstoffthermometer verglichen. Es wurde diese Vergleichung dem Callendar'schen Verfahren vorgezogen, nach dem die Coefficienten der Gleichung zweiten Grades durch die Beobachtung bei 0°, 100° und dem Siedepunkt des Schwefels (445°) bestimmt werden, weil die Angaben verschiedener Beobachter für den letzten Punkt noch um 0,7° schwanken.

Das Gefäss des Gasthermometers wurde mit Stickstoff gefüllt, dessen Druck 473,23 mm bei 0° betrug. Der Ausdehnungscoefficient des Gases wurde zu 0,003667, bestimmt, während für die Ausdehnung des Gefässes in höherer Tem-

peratur die anderweitig mitgeteilten Ergebnisse für Jenaer Glas 59^{III} benutzt wurden.¹⁾

Als Temperaturbad diente der elektrisch geheizte Salpeterkessel, der früher schon ähnlichen Zwecken gedient hat.²⁾

Die Beobachtungen an zwei Tagen sind in Tabelle 4 u. 5 zusammengestellt.

Tabelle 4.

$$\text{Nr. 1. } t - t_P = 1,515 \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\}.$$

1901	t beob.	W	t_1	t ber.	t beob.-ber.
10. April	412,23 ⁰	1,3148	392,52 ⁰	412,06 ⁰	+ 0,17 ⁰
	412,56	1,3157	393,00	412,54	+ 0,02
	481,12	1,4370	453,05	481,24	- 0,12
	299,13	1,1077	289,93	298,96	+ 0,17
11. „	298,45	1,1063 ₅	289,29	298,26	+ 0,19
	347,94	1,1984	334,86	347,93	+ 0,01
	471,86	1,4215	445,38	471,96	- 0,10
	472,93	1,4235	446,37	473,09	- 0,16
	- 78,18 ⁰	0,36032	- 80,28 ⁰	- 78,17 ⁰	- 0,01 ⁰
	- 190,40	0,11629	- 201,17	- 192,79	+ 2,39

Tabelle 5.

$$\text{Nr. 4. } t - t_P = 1,489 \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\}.$$

1901	t beob.	W	t_1	t ber.	t beob.-ber.
10. April	412,34 ⁰	2,8963	393,23 ⁰	412,41 ⁰	- 0,07 ⁰
	412,74	2,8979	393,57	412,79	- 0,05
	480,83	3,1651	453,47	480,71	+ 0,12
	298,79	2,4354	289,93	298,77	+ 0,02
11. „	298,45	2,4338	289,57	298,39	+ 0,06
	346,29	2,6301	333,56	346,26	+ 0,03
	348,48	2,6391	335,58	348,48	0,00
	472,23	3,1322	446,10	472,30	- 0,07
	472,55	3,1324	446,14	472,32	+ 0,23
	- 78,60 ⁰	0,78180	- 80,68 ⁰	- 78,59 ⁰	- 0,01 ⁰
	- 190,94	0,24323	- 201,40	- 193,13	+ 2,19

1) L. Holborn u. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **6**. p. 136. 1901.

2) L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. **2**. p. 517. 1900.

Es bedeutet hier t die mit dem Stickstoffthermometer gemessene Temperatur und W den beobachteten Wert des Widerstandes. Aus W ist zunächst die Platintemperatur t_P berechnet, die nach Callendar durch die Gleichung

$$t_P = 100 \frac{W - W_0}{W_{100} - W_0}$$

definiert ist. Unter der Voraussetzung, dass der Platinwiderstand nach einer Parabel verläuft, hängt die Platinscala t_P mit der Stickstoffscala t durch eine Beziehung von der Form

$$t - t_P = \delta \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right\}$$

zusammen. Nachdem passende Werte für die Constante δ aus den Beobachtungen der beiden Widerstände ermittelt waren, ist hiernach t aus t_P berechnet und mit den am Gas-thermometer beobachteten Werten von t verglichen. Die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung zeigen keinen systematischen Gang, ihr mittlerer Wert beträgt 0,14 bez. 0,11°.

Die Platinwiderstände, welche Chappuis und Harker¹⁾ mit dem Stickstoffthermometer bis 580° verglichen haben, stammen aus derselben Bezugsquelle wie der Widerstand Nr. 1. Aus den Angaben, welche jene Beobachter für ihren Widerstand K_8 für 0 und 100° machen, folgt, dass der Temperaturcoefficient α für K_8 und Nr. 1 fast identisch ist (0,0038640 und 0,0038644). Darf man hieraus schliessen, dass dasselbe Platin für beide Thermometer verwendet worden ist, so ergibt sich, dass die von Chappuis und Harker aufgestellte Stickstoffscala bei 445° um etwa 0,45° höher liegt als die vorliegende. Denn jene Forscher fanden für δ den Wert 1,538, während ich diese Grösse zu 1,515 bestimmt habe. Dieser Unterschied wird wahrscheinlich dadurch erklärt, dass Chappuis und Harker die Ausdehnung des von ihnen benutzten Gasthermometergefässes nur unter 100° gemessen und durch Extrapolation auf höhere Temperatur einen zu grossen Wert für den Ausdehnungscoefficienten erhalten

1) P. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. et Mém. du Bureau internat. 12. p. 1. 1900.

haben.¹⁾ Nach der von Callendar aufgestellten Thermometerscala, die sich auf ein Gasthermometer mit constantem Druck bezieht, ist für dasselbe Platin $\delta = 1,50$, d. h. diese Scala liegt bei 445° um $0,7^\circ$ tiefer als die von Chappuis und Harker.

Für den Widerstand Nr. 4 ergab sich $\delta = 1,489$. Dieser kleinere Wert entspricht dem grösseren Wert von α (Tabelle 2), da im allgemeinen mit der Zunahme von α eine Abnahme von δ beobachtet wird. Beurteilt man die Reinheit des Platins nach dem Temperaturcoefficienten α , so ist ein so reines Platin, wie das der Widerstände Nr. 3, 4 und 5 meines Wissens bisher noch nicht beobachtet. Dabei ist hervorzuheben, dass der Widerstandsdraht stark ausgeglüht war.

Schreibt man die Gleichungen, welche für die Widerstände Nr. 1 und 4 zwischen 0 und 500° gelten, in der gewöhnlichen Form, so erhält man

$$(1a) \quad W = W_0 (1 + 0,003923 t - 0,000000585 t^2),$$

$$(4a) \quad W = W_0 (1 + 0,003966 t - 0,000000582 t^2).$$

Es ist $W = 0$ für

$$t = -247,7^\circ \text{ nach (0);}$$

$$t = -241,6^\circ \text{ nach (1);} \quad t = -245,9^\circ \text{ nach (1a);}$$

$$t = -239,8^\circ \text{ nach (4);} \quad t = -253,5^\circ \text{ nach (4a).}$$

Für das Platinthermometer K_8 von Chappuis und Harker gilt die Formel

$$(K_8) \quad W = W_0 (1 + 0,003922 t - 0,000000585 t^2),$$

wenn man $\delta = 1,515$ setzt. Es ist hier wie bei Nr. 1 $W = 0$ für $t = -245,9^\circ$.²⁾

Die Widerstände erreichen nach den beiden Arten von Formeln (1) und (4), sowie (1a) und (4a) schon lange vor dem absoluten Nullpunkt den Wert Null. Die Parabel, die für

1) Vgl. auch L. Holborn u. E. Grüneisen, l. c.

2) In der Scala von Chappuis und Harker lautet die Gleichung

$$(K_8') \quad W = W_0 (1 + 0,0039235 t - 0,0000005944 t^2).$$

Es ist $W = 0$ für $t = -247,1^\circ$. Vgl. hierüber auch den Rapport von Chappuis, wo jedoch für den letzten Wert irrthümlicherweise $-265,56^\circ$ angegeben ist.

höhere Temperaturen aufgestellt ist, stimmt noch mit der Beobachtung bei -78° (Tabelle 4 u. 5) überein, weicht aber bei -190° um mehr als 2° ab. Vielleicht beginnt diese Abweichung erst unter -100° , wo auch die thermoelektrische Kraft des Platins einen Umkehrpunkt hat, und es wäre alsdann erst unter -100° eine andere Formel zu benutzen. Die zuerst aufgestellten Gleichungen (1) und (4) würden hier zu gebrauchen sein; ob sie aber dieselbe Genauigkeit geben, wie die Formeln (1a) und (4a) in dem höher liegenden Bereich, kann nur die Beobachtung entscheiden. Unter -200° bieten die Platinthermometer gar keinen Anhalt für die absolute Temperaturmessung, wie aus den Versuchen von Dewar¹⁾ über den Siedepunkt des Wasserstoffs folgt. An diesem Punkte beträgt der Unterschied zwischen dem Platin- und dem Wasserstoffthermometer 14° . Zwischen 0 und -190° liegt bisher meines Wissens nur eine ausgedehnte Vergleichung eines Platinwiderstandes mit dem Wasserstoffthermometer vor, die von W. Wien und mir herrührt. Sie beweist, dass der Unterschied zwischen den beiden Thermometern (das Platinthermometer nach der durch 0° , -78° und -190° bestimmten Formel berechnet) in dem ganzen Intervall kleiner als 1° ist.²⁾

1) J. Dewar, Proc. of R. Institution, Januar 1899.

2) H. Dickson (Phil. Mag. (5) 44. p. 445. 1897) hat für den untersuchten Platinwiderstand die Formel

$$(W + 293,28615)^2 = 119,49237(t + 976,8586)$$

berechnet, deren mittlere Abweichung von den beobachteten Werten $\pm 0,25^{\circ}$ beträgt.

Die Einwände, welche Callendar (Phil. Mag. (5) 47. p. 191. 1899) gegen unsere Messungen wegen der veränderlichen Temperatur der Versuchsanordnung und der unsymmetrischen Form des Wasserstoffthermometer-Gefäßes erhoben hat, treffen nicht zu. Die Temperatur stieg nur sehr langsam und war an einzelnen Punkten, z. B. bei dem Schmelzpunkt des Aethers, trotz kräftigen Rührens eine Stunde lang innerhalb eines Grades constant. Dabei wurde die Anordnung des Thermometergefäßes, in dem sich der Platinwiderstand befand, bei jeder Versuchsreihe abgeändert. Auch sind zwei Gefäße von verschiedener Form benutzt worden; das eine hatte die in Fig. 1 (L. Holborn u. W. Wien, l. c. p. 215) dargestellte Form, während sich bei dem anderen der Fortsatz zur Einführung der Platindrähte oben befand. Die Messungen mit beiden Gefäßen haben keine systematischen Unterschiede gezeigt.

4. Siedepunkt von Sauerstoff.

Um in tiefer Temperatur die Platinthermometer jeder Zeit ohne das Gasthermometer auf ihre Constanz prüfen zu können, wurde der Siedepunkt des Sauerstoffs bestimmt. Für diese Messung ist der Widerstand Nr. 2 benutzt worden.

Das Gas wurde aus Kaliumchlorat unter Zusatz von etwas Braunstein hergestellt. Es strömte aus dem Entwicklungsgefäß durch eine mit verdünnter Kalilauge gefüllte Waschflasche und eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und wurde darauf in einem 2 cm weiten und 25 cm langen Glasrohr condensirt, das in flüssige Luft tauchte. Anfangs war noch eine Kühlschlange aus Glas in dem Bade von flüssiger Luft vorgesehen; es genügt jedoch bei nicht zu stürmischer Entwicklung ein dünnes gerades Rohr (*r*) (vgl. Figur).

Das Condensationsrohr (*k*) ist von einem weiteren und längeren Glas-cylinder (*g*) umgeben, der als Dampf-mantel bei dem eigentlichen Siedeversuch dient, wenn das Ganze aus der flüssigen Luft herausgenommen ist. Alsdann taucht der Widerstand in den siedenden Sauerstoff, dessen Dämpfe durch die Löcher *o* nach unten entweichen. Das Röhrchen *r* ist dabei durch einen Kork verschlossen. Für jeden Versuch wurde so viel Kaliumchlorat in einen gläsernen Kochkolben gefüllt, dass das Condensationsrohr etwa bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe mit flüssigen Sauerstoff gefüllt werden konnte. Ein Zusatz von zu viel Braunstein ist zu vermeiden, weil sonst Chlor entsteht, das leicht mitgerissen wird und sich im festen Zustande in dem Siederohr ausscheidet.

Nachdem der flüssige Sauerstoff einige Minuten aus dem Bade von flüssiger Luft herausgezogen war, kam er in ein

Fig. 2.

 $\frac{2}{9}$ nat. Grösse.

ruhiges Sieden, und die Temperatur wurde besonders dann sehr constant, wenn die Flüssigkeit so weit verdampft war, dass sich der Widerstand fast vollständig in den Dämpfen befand.

Tabelle 6.

Siedepunkt von Sauerstoff.

	<i>W</i> Nr. 2	<i>t</i>	Druck (mm)
13. Febr. 1900 {	0,26445	— 183,40°	751,06
	0,26602	— 183,05	751,65
14. Febr. 1900 {	0,26601	— 183,05	747,59
	0,26673	— 182,94	747,72
12. Jan. 1901 {	0,26786	— 182,64	768,86
	0,26846	— 182,50	769,56
16. Jan. 1901 {	0,26842	— 182,51	767,31
	0,26840	— 182,52	767,76

Aus den Beobachtungen, die in Tabelle 6 enthalten sind, folgt für die Siedetemperatur *t*

— 182,54° bei 768,37 mm Druck

und

— 183,10° bei 749,51 mm Druck,

also

— 182,79° bei 760,00 mm Druck.

Bei allen früheren Messungen ist der Widerstand Nr. 2 stets mit dem Schutzrohr aus Porzellan verbunden gewesen, nur in den siedenden Sauerstoff ist er wegen der geringen Menge der Flüssigkeit nackt eingetaucht. Die Correction, welche deshalb an der angegebenen Siedetemperatur anzubringen ist, ergab sich in der Weise, dass der Widerstand Nr. 2 einmal mit, das andere Mal ohne Schutzrohr mit Nr. 1 in flüssiger Luft verglichen wurde. Hiernach ist der obige Wert um 0,08° zu vergrössern, sodass endgültig für den Siedepunkt

— 182,7°

folgt.

Dewar¹⁾ giebt $-182,5^{\circ}$ als wahrscheinlichsten Wert an. Er erhielt mit zwei verschiedenen Wasserstoffthermometern für den Siedepunkt die Temperaturen

$$-182,20 \quad -182,67 \quad \text{und} \quad -181,20^{\circ}.$$

5. Petrolätherthermometer.

Da der Petroläther als Thermometerflüssigkeit den Nachteil hat, keine einheitliche Substanz zu sein, so wurde zuerst nach einem anderen Stoffe gesucht, der bei der Temperatur der flüssigen Luft flüssig bleibt. Doch haben diese Bestrebungen keinen Erfolg gehabt, und wir haben uns deshalb darauf beschränken müssen, aus dem käuflichen Petroläther, dessen Siedepunkt bei etwa 33° liegt, durch fractionirte Destillation eine Flüssigkeit mit niedrigerem Siedepunkt zu gewinnen, die in der flüssigen Luft weniger zähe ist.

Der zu destillirende Petroläther wurde in einem Wasserbade auf $25-30^{\circ}$ erwärmt. Die Dämpfe gingen zunächst durch ein senkrechtes Glasrohr, das an einigen Stellen kugelförmig aufgeblasen war und Drahtnetze enthielt, über denen sich die weniger flüchtigen Bestandteile schon bei Zimmertemperatur condensirten und allmählich zurückflossen. Die übergelassenen Dämpfe wurden in einer Flasche, die von einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz umgeben war, über Phosphorpentoxyd aufgefangen.

Wenn auch das Destillat mit dem Sinken des Siedepunktes in flüssiger Luft beweglicher bleibt, so ist doch andererseits ein zu niedriger Siedepunkt nicht erwünscht, weil sich dann bei längerer Abkühlung auf -190° flockige Niederschläge im Thermometergefäß bilden. Dies erklärt sich wohl daher, dass das niedriger siedende Destillat eine einfachere Zusammensetzung besitzt und deshalb leichter gefriert, als das Gemisch vieler Verbindungen. Unter 20° ist man deshalb mit dem Siedepunkt nicht herabgegangen.

Diese Grenze ist auch darum inne zu halten, weil mit dem Sinken des Siedepunktes die Schwierigkeit der Aufbewahrung und der Erhaltung der unveränderlichen Zusammensetzung wächst, von der die Ausdehnung und damit die Uebereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten hergestellten Thermometer in hohem Grade

1) J. Dewar, Proc. of R. Soc. 68. 44. 1901.

abhängt. Die Aufbewahrungsflaschen waren mit Schliff und Quecksilberverschluss versehen, der eine etwa 10 cm hohe Quecksilbersäule fassen konnte, sodass erst bei einem gewissen Ueberdruck Gase aus dem Innern entweichen konnten.

Diese Vorrichtung bewährte sich gut. Am sichersten verfährt man jedoch bei der Anfertigung einer grösseren Anzahl von Thermometern, wenn man sie alle gleichzeitig mit einem Petroläther füllt, dessen Ausdehnung unmittelbar vorher bestimmt worden ist. Selbstverständlich erleichtert man sich die Arbeit sehr, wenn sie in der kühleren Jahreszeit vorgenommen wird.

Für die Messung der Ausdehnung wurde das Gefäss und die Capillare eines Thermometers mit Quecksilber ausgewogen und mit Petroläther gefüllt. Dies Probethermometer, dessen Stiel eine gleichmässige Teilung erhielt, verglich man alsdann bei -78° und -190° mit einem Platinwiderstande. Weil es zunächst hauptsächlich darauf ankam, die günstigsten Bedingungen für die tiefste Temperatur zu ermitteln, habe ich mich auf diese beiden Punkte beschränkt und die Ausdehnung durch eine Gleichung zweiten Grades dargestellt. Im Vergleich zu der Genauigkeit, welche die Thermometer überhaupt in tiefster Temperatur gewähren, ist diese Darstellung hinreichend. Für genauere Messungen bei etwas höherer Temperatur muss die Abweichung, welche diese Scala gegen das Wasserstoffthermometer etwa aufweist, besonders bestimmt werden.

Es ist mehrfach Petroläther destillirt worden. Alle Lieferungen der Ausgangsflüssigkeit stammten aus derselben Bezugsquelle (Kahlbaum, Berlin). Da sich die verschiedenen Destillate in ihrer Ausdehnung um einige Procent unterscheiden, so genügt es, hier nur die Formel für ein Destillat als Beispiel anzugeben:

$$V = V_0 (1 + 0,00146 t + 0,00000160 t^2).$$

Der Petroläther mit dem Siedepunkt von 20° hat hier nach noch eine etwas grössere und ungleichmässige Ausdehnung als der bei 33° siedende.¹⁾

Es wurden nur Stabthermometer angefertigt, die man zunächst mit Quecksilber auswog und dann ungleichmässig nach der Ausdehnungsformel in ganze Grade teilte. Die Länge

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 60. p. 3. 1897.

eines Grades ist bei -80° um etwa 18 Proc. und bei -190° um etwa 43 Proc. kleiner als bei 0° . Vor dem Füllen wurden die Rohre evacuirt, damit der Petroläther möglichst wasserfrei eintritt. Denn die an der Luft gefüllten Thermometer zeigten wahrscheinlich infolge von Wassergehalt bei -190° starke Trübungen. Ich habe deshalb auch grosse Aufmerksamkeit auf die trockene Aufbewahrung des Petroläthers verwandt und zu diesem Zweck über der Oberfläche der Flüssigkeit im Aufbewahrungsgefäss ein Röhrchen mit Phosphorpentoxyd angebracht. Eine ganz geringe Trübung der Kuppe bei -190° liess sich jedoch nicht vermeiden.¹⁾

Wegen des Abdestillirens von Petroläther wird die Thermometercapillare, die man 1—2 mm weit wählt, an ihrer Spitze birnenförmig erweitert. Auch empfiehlt es sich, die Gefässe bei dem endgültigen Zuschmelzen in feste Kohlensäure zu bringen, damit eine Luftsäule von grösserem Druck auf der Kuppe ruht.

Das Eintauchen der Thermometer in ein Bad von flüssiger Luft erfordert besondere Vorsicht, wenn man auf 1° sicher messen will. Es darf zunächst nur das Gefäss abgekühlt werden, damit der Petroläther in der Capillare beweglich genug bleibt und nicht zu sehr an der Wandung adhärirt. Erst wenn die Kuppe schon fast den tiefsten Stand erreicht hat, taucht man die Capillare beliebig weit ein.

Befindet sich das Thermometer längere Zeit (etwa $\frac{1}{4}^h$) in flüssiger Luft, deren Temperatur allmählich zu steigen beginnt, so folgt die Kuppe zwar nach, aber doch in ungleichmässiger Weise. Sie adhärirt mehr oder weniger an der Wandung, wird deshalb zunächst flacher und oft zuletzt ganz unregelmässig. Man muss alsdann das Thermometer ganz herausziehen und nachdem man sich überzeugt hat, dass der Flüssigkeitsfaden bei dem Erwärmen nicht gerissen ist, es von neuem eintauchen.

Tab. 7 enthält als Beispiel die Correctionen zweier Petrolthermometer, die an verschiedenen Tagen mit dem Wasserstoff- oder dem Platinthermometer besonders lange Zeit nach der Einführung in das Bad verglichen wurden; τ und τ' bezeichnen

1) Die untersuchten Thermometer wurden von dem Glasbläser C. Richter (Berlin) mit grosser Sorgfalt angefertigt. Zur besseren Vermeidung der Parallaxe ist jeder zehnte Teilstrich ganz um das Rohr herumgezogen.

die Angaben der Petrolthermometer, t die Temperatur in der Wasserstoffscala. Die Unregelmässigkeit der Kuppe ist durch einen * ausgedrückt. Bei -78° fallen alle Schwierigkeiten wegen der Kuppenbildung fort, selbst wenn man die Petrolthermometer viel schneller abkühlt, als es z. B. ein Weingeistthermometer verträgt. Auch bei -190° bleiben die Abweichungen, einschliesslich der durch schlechte Kuppenbildung markierten Fälle, kleiner als $\pm 1^{\circ}$.

Tabelle 7.
Petrolätherthermometer.

Zeit		t	Nr. 12 τ	$t - \tau$	Nr. 14 τ'	$t - \tau'$
12. Decbr.	6 ^b 40 ^m	-191,7 ^o	-190,1 ^o	-1,6 ^o	-193,1 ^o	+1,4 ^o
	7 10	-191,3	-189,9	-1,4	-192,9*	+1,6
	7 47	-191,1	-189,7	-1,4	-192,9*	+1,8
14. "	10 15	-190,2	-188,6	-1,6	-192,0	+1,8
	10 35	-189,9	-188,3	-1,6	-192,0	+2,1
	11 20	-189,6	-188,3	-1,3	-191,9	+2,3
	11 55	-189,0	-188,0*	-1,0	-191,8*	+2,8
	12 30	-188,4	-187,0 ⁺	-1,4	-189,9*	+1,5
	1 55	- 78,6	- 78,0	-0,6	- 79,9	+1,3
	2 5	- 78,6	- 78,0	-0,6	- 79,9	+1,3
	2 30	- 78,5	- 77,9	-0,6	- 79,8	+1,3
20. "	6 30	-190,9	-189,6	-1,3	-192,9	+2,0
	6 45	-190,7	-189,3	-1,4	-193,0*	+2,3
	7 3	-190,1	-188,7	-1,4	-192,3*	+2,2
	7 20	-189,7	-188,2	-1,5	-192,1*	+2,4
22. "	10 5	-190,6	-188,5	-2,1	-192,3	+1,7
	10 20	-190,4	-188,5	-1,9	-192,1	+1,7
	10 45	-190,2	-188,1	-2,1	-192,0	+1,8
	11 45	-189,8	-188,0*	-1,8	-191,6*	+1,8
23. "	10 35	- 78,3	- 77,7	-0,6	- 79,5	+1,2
	10 45	- 78,2	- 77,6	-0,6	- 79,3	+1,1
	10 55	- 78,2	- 77,5	-0,7	- 79,3	+1,1
	11 5	- 78,2	- 77,4	-0,8	- 79,3	+1,1
	11 20	- 78,2	- 77,4	-0,8	- 79,3	+1,1
	11 35	- 78,2	- 77,4	-0,8	- 79,3	+1,1

(Eingegangen 26. Juli 1901.)