3. Die Fixierung der Temperaturskala zwischen 0 und -193° ; von F. Henning.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Oberhalb 0° ist der Widerstand eines Platinthermometers mit großer Genauigkeit als quadratische Funktion der Temperatur darstellbar und durch die beiden Fundamentalpunkte (0 und 100°) und einen einzigen weiteren Fixpunkt (den Siedepunkt des Schwefels) vollständig bestimmt. Bei Extrapolation auf tiefere Temperatur und zwar von etwa -40° ab, verliert aber diese einfache Beziehung ihre Gültigkeit. Auch ist bisher keine andere einfache Gleichung gefunden worden, die bis herab zur Temperatur der flüssigen Luft den quadratischen Ausdruck ersetzen könnte. Unterhalb 0° würde also eine Eichung des Platinthermometers an zwei oder drei Fixpunkten zu keiner sicheren Festlegung der Temperaturskala führen. Eine größere Anzahl von Fixpunkten sicher zu bestimmen ist aber schwierig, da mit Ausnahme der Siedepunkte von Sauerstoff und Kohlensäure sowie des Schmelzpunktes von Quecksilber nur Schmelzpunkte organischer Stoffe in Betracht kommen, die nicht genügend scharf bestimmbar sind. Andererseits ist eine zuverlässige Eichung des Platinthermometers durchaus erforderlich, da es auch unterhalb 0° das wichtigste Gebrauchsthermometer ist.

Für eine Reihe bestimmter Platinthermometer habe ich bereits früher¹⁾ durch direkten Vergleich mit dem Wasserstoffthermometer bei einer größeren Anzahl von Temperaturen zwischen 0 und -193° den Widerstand als Funktion der Temperatur mit einer Genauigkeit von etwa $0,02^{\circ}$ festgelegt und für eins dieser Thermometer Nr. 32 habe ich eine ausführliche Eichungstabelle (l. c. Tab. 9) gegeben, in der sein Widerstandsverhältnis

$$R_1 = \frac{r_t}{r_0}$$

1) F. Henning, Ann. d. Phys. 40. p. 635. 1913.

(r_t und r_0 Widerstand bei t und 0°) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist. Diese Tabelle ist zwar keineswegs ohne weiteres auf andere Thermometer zu übertragen, aber mit ihrer Hilfe gelingt es leicht, worauf schon früher hingewiesen, Eichungstabellen für irgendein anderes Thermometer abzuleiten. Bezeichnet man das Widerstandsverhältnis irgendeines anderen Thermometers mit R_2 , so ist bei gleicher Temperatur beider Thermometer nach Nernst¹⁾

$$R_2 = R_1 + A (R_1 - 1).$$

Bei einer Meßgenauigkeit von 0,01 bis 0,02° muß man statt dessen, zumal wenn es sich um Platin verschiedener Herkunft handelt, einen quadratischen Ausdruck einführen:

$$(1) \quad R_2 = R_1 + A (R_1 - 1) + B (R_1 - 1)^2,$$

der sich zwischen $+100$ und -192° sowie für Platinsorten, deren Widerstandsverhältnis

bei	100°	zwischen	$R = 1,3862$	und	1,3921
„	-192°	„	$R = 0,2163$	„	0,2063
„	-253°	„	$R = 0,017$	„	0,006

liegt, gut bewährt hat.

Man kann also R_2 aus R_1 ermitteln und für jedes R_2 die zugehörige Temperatur finden, sobald dies für R_1 möglich ist. Zuvor müssen aber, um die beiden Konstanten A und B der Gleichung (1) zu bestimmen, beide Thermometer bei zwei Temperaturen miteinander verglichen werden.

Die Vergleichung kann ohne direkte Benutzung des geeichten Instrumentes geschehen, wenn man die Widerstandsverhältnisse beider Thermometer bei zwei Fixpunkten kennt. Die Berechnung von $R_2 - R_1$ ist dann unter Verwendung der erwähnten Eichungstabelle mit aller Strenge möglich, vorausgesetzt, daß sich die Temperatur dieser Fixpunkte auf die gleiche Skala wie die des geeichten Thermometers bezieht.

Einer dieser Fixpunkte kann der Siedepunkt des Wassers sein, so daß man nur noch einen weiteren, etwa den Siedepunkt des Sauerstoffs zu bestimmen hat.

Will man Formel (1), deren Gültigkeitsbereich ohne Zweifel beschränkt ist, nur auf Temperaturen unterhalb 0° anwenden oder macht es die Versuchsanordnung wünschenswert, nicht bei $+100^{\circ}$ zu beobachten, so empfiehlt es sich, die Eichung

1) W. Nernst, Berl. Ber. p. 314. 1911.

des Thermometers beim Siedepunkt des Sauerstoffs und beim Sublimationspunkt der Kohlensäure vorzunehmen.

Fixpunkte.

In der vorliegenden Arbeit soll über eine neue Bestimmung der soeben genannten Fixpunkte sowie des Erstarrungspunktes von Quecksilber berichtet werden, die sich alle drei mit großer Schärfe beobachten lassen. Daran schließt sich eine kurze Mitteilung über die Erstarrungspunkte einiger organischer Verbindungen. Diese letzteren Messungen können mangels eines zuverlässigen Kriteriums für die Reinheit der Stoffe nur geringere Genauigkeit beanspruchen.

Die Temperaturmessung wurde mit den früher (l. c.) an das Wasserstoffthermometer konstanten Volumens (Druck $p_0 = 780$ mm bei 0°) angeschlossenen Platinthermometern Nr. 29, 30, 31, 32 ausgeführt. Mit diesen ist noch ein anderes Platinthermometer Nr. 26 verglichen, das ebenfalls zur Bestimmung einiger Fixpunkte diente. Zwischen seinem Widerstandsverhältnis R und demjenigen von Thermometer Nr. 32 besteht, Gleichung (1) entsprechend, die Beziehung

$$R = R_{32} - 0,00133 (R_{32} - 1) - 0,000456 (R_{32} - 1)^2$$

Das gläserne Schutzrohr von Thermometer Nr. 26 ist einseitig geschlossen, hat aber nicht, wie bei Nr. 29—31, zylindrische Form, sondern ist unmittelbar über der Spule verengt, um die Wärmeableitung der Zuführungsdrähte zu verringern. Die Glasröhren der Thermometer Nr. 29 und 30 sind beiderseits offen. Diese Thermometer sind darum nur für Messungen in isolierenden Flüssigkeiten, wie den flüssigen Gasen oder gekühltem Alkohol und Petroläther geeignet, mit denen die Platinspule in direkte Berührung kommt. Ableitung von Wärme durch die Zuleitungen kann also hier nicht in Frage kommen. Für Beobachtung von Erstarrungspunkten sind sie des offenen Schutzrohrs wegen nicht brauchbar, da dauernde Änderungen des Widerstandes eintreten würden, wenn die Flüssigkeit ringsum den Platindraht erstarrte.

1. Siedepunkte von Sauerstoff und Kohlensäure.

Für die Siedepunkte von Sauerstoff und Kohlensäure kam die statische Methode zur Verwendung. Sie ist in tiefer Temperatur ohne Schwierigkeit anwendbar und besitzt vor der dynamischen besonders den Vorzug, daß ein vollständiger

Abschluß von der Atmosphäre erfolgen kann, und daß nur sehr geringe und darum leicht genügend rein herzustellende Mengen des siedenden Körpers erfordert werden. Allerdings stellt die statische Methode insofern hohe Anforderungen, als sie ein Bad sehr konstanter Temperatur verlangt, in das neben einem Thermometer ein Glaskölbchen mit der Flüssigkeit eingeführt wird.

Im Falle des Sauerstoffs eignet sich als Bad sehr gut der käufliche flüssige Sauerstoff, den man zur Erzielung tieferer Temperatur mit flüssiger Luft mischt. Die aufsteigenden Dampfblasen rühren die siedende Flüssigkeit genügend durch; Siedeverzüge verhindert man durch Eintauchen scharfgezählter Glimmerstücke. Bei einigen Versuchen wurde statt dessen ein Ringrührer verwendet, den ein kleiner Elektromotor mit Exzentrerscheibe ständig auf und nieder bewegte. — Für die Beobachtungen an Kohlensäure hat sich der früher¹⁾ beschriebene Thermostat (durch flüssige Luft gekühlter Petroläther) sehr gut bewährt.

Die Druckmessung bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Eine Genauigkeit von 0,5 mm Quecksilberhöhe genügte, da nur in der Nähe der normalen Siedepunkte beobachtet werden sollte, wo sich der Dampfdruck von Sauerstoff und Kohlensäure um 0,5—0,7 mm pro 0,01 ändert. Es wurde die Druckdifferenz des gesättigten Dampfes gegen die Atmosphäre an einem U-förmigen Differentialmanometer mit Spiegelglasskala abgelesen.

Sauerstoff. Das Gas, dessen Dampfdruck gemessen werden sollte, ist durch Erhitzen von Kaliumpermanganat hergestellt, das von Kahlbaum als reinstes Präparat bezogen wurde und der Analyse zufolge keinerlei Verunreinigungen enthält: der Gehalt beträgt 99,42 Proz., der Rest ist Feuchtigkeit.

Mit dem Kaliumpermanganat wurde ein Rohr aus Jenaer Hartglas gefüllt und zunächst scharf evakuiert. Das Sauerstoffgas, das sich bei dem ersten Erhitzen entwickelte, wurde abgepumpt. Erst das durch nochmaliges Erhitzen freiwerdende Gas wurde in einem kleinen durch flüssigen Sauerstoff gekühlten Glaskölbchen (Länge 4 cm, Durchmesser 0,8 cm) kondensiert, nachdem es über Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Ätzkali von etwaiger Kohlensäure befreit war.

1) F. Henning, Zeitschr. f. Instrumkde. 33. p. 33. 1913.

Die Verflüssigung gelingt auf diese Weise sehr leicht, wenn der Druck des Sauerstoffgases die Atmosphäre um wenige Zentimeter Quecksilber übersteigt.

Folgende Tab. I enthält die Mittelwerte des Sättigungsdruckes p und der Temperatur T einer größeren Anzahl von Einzelbeobachtungen.

Tabelle I.

Datum	Thermometer	p beob. mm	T beob.	T ber.	T beob. ber.
28. Juni	29 u. 30	626,7	88,26 ₆	88,27 ₇	- 0,01 ₂
30. „	30	659,8	88,76 ₆	88,75 ₄	+ 0,01 ₁
30. „	30	758,0	90,07 ₇	90,06 ₇	+ 0,01 ₀
27. „	29 u. 30	758,7	90,07 ₆	90,07 ₆	± 0,00 ₀
24. „	29	764,0	90,13 ₃	90,14 ₃	- 0,01 ₀

Die berechneten Temperaturen sind aus der Formel

$$(2) \quad T = \frac{90,093}{1 - 0,24560 \log \frac{p}{760}}$$

gewonnen. Innerhalb des Druckintervalles von 630—760 mm ist dieser Ausdruck einer linearen Gleichung zwischen T und p deutlich überlegen.

An jedem der vier Beobachtungstage wurden zunächst alle mit Sauerstoff gefüllten Teile des Apparates gasfrei gepumpt und durch Erhitzen des Kaliumpermanganats mit frischem Sauerstoff gefüllt. Für die Beobachtung vom 30. Juni wurde außerdem das Kaliumpermanganat samt Hartglasrohr erneuert.

Kohlensäure. Kohlensäureschnee, der käuflichen Bomben entnommen war, wurde wieder vergast und nur das zuerst sich entwickelnde Gas in einem Glasrohr bei der Temperatur der flüssigen Luft wieder kondensiert. Dieses gekühlte Glasrohr wurde von der Atmosphäre durch einen Hahn abgeschlossen und durch Abpumpen von allen leicht flüchtigen Stoffen befreit. Der Dampfdruck der Kohlensäure selbst ist bei der Temperatur der flüssigen Luft unmerklich klein. Die erstarrte Kohlensäure wurde sodann noch einmal vollständig vergast, mit ihr auch die an den Glasapparat angeschlossene Töplerpumpe angefüllt und zum zweiten Mal durch Kühlen mit flüssiger Luft in dem Glasrohr zum Erstarren gebracht. Da sich auch jetzt noch

ein sehr kleiner Luftrest abpumpen ließ, wurde derselbe Prozeß zum dritten Mal vorgenommen, ohne daß nun noch ein gasförmiger Bestandteil von der Kohlensäure abgetrennt werden konnte.

Später wurde die Kohlensäure noch auf einem andern Wege hergestellt, nämlich durch Erhitzen von doppeltkohlen-saurem Natron, das in ein evakuiertes Hartglasrohr eingeschlossen war. In diesem Falle ließ sich nach dem Erstarren der Kohlensäure in flüssigem Sauerstoff kein fremdes Gas nachweisen.

Für die Messung des Sättigungsdruckes wurde die Kohlen-säure nach Trocknen über Phosphorpentoxyd in demselben Glaskölbchen kondensiert wie vorher der Sauerstoff.

Tab. II enthält die Mittelwerte der einzelnen Beobachtungs-reihen.

Tabelle II.

Datum 1913	Thermometer	p beob. mm	T beob.	T ber.	T beob. ber.
8. Okt.	29 u. 30	610,6	191,95 ₈	191,95 ₂	+ 0,00 ₄
13. Sept.	30	630,3	192,32 ₈	192,32 ₉	- 0,00 ₁
8. Okt.	29 u. 30	682,4	193,27 ₈	193,27 ₉	- 0,00 ₁
16. Sept.	20 u. 30	724,3	193,99 ₈	193,99 ₉	- 0,00 ₉
8. Okt.	29 u. 30	756,1	194,51 ₈	194,52 ₁	- 0,00 ₈
13. Sept.	30	761,4	194,61 ₈	194,60 ₈	+ 0,00 ₉

Die berechneten Temperaturen folgen aus der Formel

$$(3) \quad T = \frac{194,584}{1 - 0,14428 \log \frac{p}{760}}.$$

Die Kohlensäure vom 13. und 16. Sept. ist aus zwei ver-schiedenen Bomben entnommen, die vom 8. Okt. aus doppelt-kohlensaurem Natron hergestellt.

Tabelle der Dampfdrucke. Zwecks leichterer Übersicht sind die Temperaturen T , die sich innerhalb der Druckgrenzen der Beobachtung aus den Formeln (2) und (3) für runde Werte der Drucke ergeben, in Tab. III dargestellt. Extrapo-lierte Zahlen sind in Klammern gesetzt. Zur Umrechnung der absoluten Temperatur T auf die gewöhnliche Celsiuskala sei bemerkt, daß der Eispunkt zu $T = 273,10^{\circ}$ angenommen ist.

Tabelle III.

p mm	Sauerstoff		Kohlensäure	
	T	$\frac{dT}{dp} \cdot 10^4$	T	$\frac{dT}{dp} \cdot 10^4$
600	(87,87 ₈)	151	(191,74 ₄)	196
610	(88,02 ₉)	149	191,94 ₉	193
620	88,17 ₈	147	192,13 ₈	190
630	88,32 ₈	146	192,32 ₃	188
640	88,47 ₁	144	192,51 ₁	185
650	88,61 ₅	142	192,69 ₆	183
660	88,75 ₇	141	192,87 ₉	180
670	88,89 ₈	138	193,05 ₉	178
680	89,03 ₈	138	193,23 ₇	176
690	89,17 ₄	135	193,41 ₃	174
700	89,30 ₉	135	193,58 ₇	171
710	89,44 ₄	132	173,75 ₈	169
720	89,57 ₆	131	193,92 ₇	167
730	89,70 ₇	130	194,09 ₄	165
740	89,83 ₇	129	194,25 ₉	163
750	89,96 ₈	127	194,42 ₂	162
760	90,09 ₃	126	194,58 ₄	159
770	(90,21 ₉)		(194,74 ₃)	

Resultate früherer Beobachtungen. Von den neueren Beobachtungen über den Siedepunkt des Sauerstoffs mögen hier nur die wichtigsten angeführt werden.

Travers, Senter und Jaquerod¹⁾ haben nach der statischen Methode gemessen. Sie bedienten sich eines Helium- und eines Wasserstoffthermometers konstanten Volumens (94 cm) mit einem Anfangsdruck von etwa 1000 mm Quecksilber und beobachteten den Sättigungsdruck bei einer größeren Anzahl von Temperaturen unter Verwendung von Bädern flüssiger Luft und flüssigen Sauerstoffs. Sie fanden bei $p = 760$ mm die Siedetemperatur des Sauerstoffs in der Skala des Heliumthermometers zu $t = -182,80^\circ$, in der Skala des Wasserstoffthermometers zu $-182,90$ und den Koeffizienten $dT/dp = 0,013$.

Nach der statischen Methode beobachteten auch Kamerlingh Onnes und Braak.²⁾ Sie verwendeten Platinthermo-

1) M. W. Travers, G. Senter u. A. Jaquerod, Phil. Trans. **200**. p. 152. 1903.

2) Kamerlingh Onnes u. C. Braak, Leiden Comm. p. 107a. 1908.

meter, die an das normale Wasserstoffthermometer angeschlossen waren und leiteten aus einigen Beobachtungen in der Nähe des Atmosphärendruckes den Siedepunkt bei 760 mm zu $-183,037$ und den Koeffizienten zu $0,0124$ ab.

Im übrigen ist der Siedepunkt des Sauerstoffs stets nach der dynamischen Methode beobachtet worden. Hierbei ergeben sich leicht zu hohe Temperaturen, da es schwierig ist, die Siedeverzüge gänzlich zu vermeiden. So fand Dewar¹⁾ mit drei verschiedenen Wasserstoffthermometern den Siedepunkt im Mittel zu $-182,5$; Holborn²⁾ in der Skala des normalen Wasserstoffthermometers die Temperatur $t = -182,8^{\circ}$, Baly³⁾ in der Skala eines Wasserstoffthermometers konstanten Volumens ($p = 760$ mm) $t = -182,0^{\circ}$.

Für den direkten Vergleich der verschiedenen Beobachtungen sind noch die Unterschiede in den Temperaturskalen zu eliminieren. Mit Hilfe der Berechnungen von D. Berthelot⁴⁾ ist dies in der folgenden Tab. IV geschehen. θ bezeichnet die Temperatur in der thermodynamischen Skala.

Tabelle IV.

Siedepunkt des Sauerstoffs bei 760 mm
Gasthermometer t .

Autor	Gas	konst.	p_0	beob.	Korr.	θ
Baly 1900	H ₂	Druck	760	$-182,0$	$+ 0,106$	$-181,9$
Dewar 1901	H ₂	Volum	230	$-182,5$	$+ 0,010$	$-182,5$
Holborn 1901	H ₂	„	1000	$-182,7$	$+ 0,042$	$-182,7$
Travers u. a. 1903	He	„	1000	$-182,80$	$+ 0,001$	$-182,80$
	H ₂	„	1000	$-182,90$	$+ 0,042$	$-182,86$
Onnes u. a. 1908	H ₂	„	1000	$-183,037$	$+ 0,042$	$-182,99_8$
Henning 1913	H ₂	„	780	$-183,00_7$	$+ 0,033$	$-182,97_4$

Die Übereinstimmung meiner Beobachtung mit derjenigen von Onnes und Braak ist als recht befriedigend anzusehen, da die Grenze der gasthermometrischen Genauigkeit etwa $0,02^{\circ}$ beträgt.

Für den Siedepunkt der Kohlensäure fehlen bisher einwandfreie Messungen gänzlich. Fast stets ist die Temperatur eines breiigen Gemisches von Kohlensäure mit Alkohol, Äther,

1) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**. p. 44. 1901.

2) L. Holborn, Ann. d. Phys. **6**. p. 253. 1901.

3) E. C. Baly, Phil. Mag. **49**. p. 517. 1900.

4) D. Berthelot, Trav. et chém. Bur. int. **13**. 1907.

Aceton oder anderen Flüssigkeiten beobachtet worden. Es ist sehr schwierig, ein solches Gemisch, das nur bei ziemlicher Zähigkeit einige Zeit auf konstanter Temperatur bleibt, so durchzurühren, daß die Temperatur in seinem Innern genügend homogen ist und die Messung einige Sicherheit erlangt.

Holborn (l. c.) fand mit einem Wasserstoffthermometer die Temperatur eines Kohlensäure-Alkohol-Gemisches bei dem Druck einer Atmosphäre zu $-78,34^{\circ}$. In trockenem Kohlen-säureschnee ergab sich eine um $0,10^{\circ}$ tiefere Temperatur, also $-78,44$. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen nach der zweifellos einwandfreieren statischen Methode führen zu einer noch um $0,08^{\circ}$ tieferen Temperatur: $-78,52$.

Die Korrekturen auf die thermodynamische Skala liegen bei dieser Temperatur erheblich unter $0,01^{\circ}$, können also vernachlässigt werden.

2. Erstarrungspunkt von Quecksilber.

Etwa 30 cm Quecksilber wurden in ein doppelwandiges zylindrisches Glasgefäß von 35 cm Höhe, 2 cm innerem und 3 cm äußerem Durchmesser eingefüllt, dessen Zwischenraum Luft enthielt. In die Flüssigkeit wurde ein Widerstandsthermometer eingetaucht, das mit seinem Glasrohr von ca. 1 cm Durchmesser den Spiegel des Quecksilbers bis zu etwa 12 cm über den Boden des Gefäßes hob. Diese Eintauchtiefe des Widerstandsthermometers, dessen Spulenlänge 5 cm beträgt, reichte vollständig aus, wie besondere Versuche mit mehr oder weniger tief eingeführtem Thermometer bewiesen. Gemessen wurde zunächst mit Thermometer Nr. 31 und 32. Später kam Nr. 26 hinzu, das, wie erwähnt, hinsichtlich der Wärmeableitung günstiger konstruiert ist. Es führte aber zu dem gleichen Wert für den Erstarrungspunkt wie die beiden anderen Thermometer.

Von außen wurde das doppelwandige Glasgefäß durch das Alkohol- oder Petrolätherbad des erwähnten Thermostaten gekühlt, dessen Temperatur $5-10^{\circ}$ unterhalb derjenigen des Erstarrungspunktes eingestellt wurde. Bei einer Temperaturdifferenz von etwa 5° ging die Umwandlung vom flüssigen in den festen Zustand so langsam vor sich, daß die Temperatur des Quecksilbers länger als eine Stunde auf einige Tausendstel Grad konstant blieb. Vor dem Erstarren trat regelmäßig

eine Unterkühlung ein, die einige Zehntel Grad erreichte aber im Augenblick des Erstarrens schnell zurückging und die Messung nicht störte.

Die Schmelzpunkte führten zwar innerhalb der Genauigkeitsgrenzen zu der gleichen Temperatur wie die Erstarrungspunkte, doch war die Temperaturkonstanz weit weniger deutlich und darum die Schärfe der Messung geringer. Es sollen hier nur die Erstarrungspunkte mitgeteilt werden.

Das Quecksilber wurde durch Destillation im luftleeren Raum gereinigt.

Tab. V enthält die Resultate der einzelnen Beobachtungen.

Tabelle V.

Erstarrungspunkt von Quecksilber.

Dat. 1913	Thermo- meter	Erstarrungs- temperatur
11. Januar	31	$-38,89_6$
18. „	31	$-38,89$
18. „	31	$-38,89$
1. Februar	32	$-38,88$
20. Oktober	26	$-38,89$
20. „	26	$-38,90$
		$-38,89_1$

Ältere Beobachtungen. Der Erstarrungspunkt des Quecksilbers wurde von Stewart¹⁾ direkt mit einem Luftthermometer konstanten Volumens zu $-38,85^{\circ}$ beobachtet.

Chappius²⁾ stellte zunächst den Unterschied der Quecksilberthermometer aus verre dur gegen das internationale Wasserstoffthermometer zwischen 0 und -39° fest und fand dann mit dem Quecksilberthermometer den Quecksilbererstarrungspunkt zu $-38,80 \pm 0,02^{\circ}$.

Chree³⁾ beobachtete auf dieselbe Weise mit verre dur-Thermometern und fand $-38,86^{\circ}$.

3. Erstarrungspunkte organischer Flüssigkeiten.

Aus der großen Fülle organischer Stoffe, deren Erstarrungspunkte in tiefer Temperatur liegen, wurden 4 ausgewählt, nämlich Chlorbenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und

1) R. W. Stewart, Phil. Trans. **153**. p. 425. 1863.

2) P. Chappius, Compt. rend. de la Conférence Générale. p. 29. 1896.

3) C. Chree, Phil. Mag. **45**. p. 225. 1898.

Äthyläther. Diese Verbindungen sind in sehr reinem Zustande im Handel zu haben und wurden sämtlich von Kahlbaum bezogen. Eine weitere Reinigung wurde nur bei Schwefelkohlenstoff und Äthyläther versucht, die destilliert wurden, nachdem sie einige Tage in einer wohlverschlossenen Flasche über Phosphorpentoxyd gestanden hatten. Diese Behandlung hatte indessen auf den Erstarrungspunkt keinen merklichen Einfluß.

Bei allen untersuchten Flüssigkeiten traten vor dem Erstarren beträchtliche Unterkühlungen auf, die oft mehrere Grade betrugen. Man konnte die Unterkühlung wohl vermindern, wenn man die Flüssigkeit mit einem kleinen ringförmigen Metallrührer bewegte, aber doch nicht gänzlich aufheben.

Die Resultate der Messungen, die nach der gleichen Methode wie beim Quecksilber durchgeführt wurden, sind in Tab. VI zusammengestellt.

Tabelle VI.

<i>Chlorbenzol.</i>			<i>Chloroform.</i>		
Dat. 1913	Thermo- meter	Erstarrungs- punkt	Dat. 1913	Thermo- meter	Erstarrungs- punkt
13. März	31	– 45,51	7. März	31	– 63,66
10. April	31	– 45,55	8. „	31	– 63,63
11. „	31	– 45,58	10. April	31	– 63,78
12. „	32	– 45,55	11. „	31	– 63,71
10. Sept.	26	– 45,53	12. „	31	– 63,66
10. „	26	– 45,54	12. „	32	– 63,70
		– 45,54			– 63,69
<i>Schwefelkohlenstoff.</i>			<i>Äthyläther.</i>		
Dat. 1913	Thermo- meter	Erstarrungs- punkt	Dat. 1913	Thermo- meter	Erstarrungs- punkt
17. April	32	– 112,02	17. April	32	– 123,69
18. „	32	– 111,99	17. „	32	– 123,68
18. „	31	– 112,10	18. „	31	– 123,68
12. Juni	32	– 111,98	18. „	31	– 123,68
12. „	31	– 111,98	19. „	31	– 123,69
26. Juli	31	– 111,94 ¹⁾	19. „	31	– 123,71
26. „	31	– 111,94 ¹⁾	13. Juni	31	– 123,82
26. „	31	– 111,95 ¹⁾	24. Juli	32	– 123,52 ¹⁾
2. Okt.	26	– 111,99 ¹⁾²⁾	24. „	32	– 123,57 ¹⁾
2. „	26	– 112,04 ¹⁾²⁾	25. „	32	– 123,57 ¹⁾
2. „	26	– 112,05 ¹⁾²⁾	25. „	32	– 123,55
2. „	26	– 112,04 ¹⁾²⁾	25. „	31	– 123,60
3. „	26	– 112,01 ²⁾			– 123,65
3. „	26	– 112,02 ²⁾			
3. „	26	– 112,05			
3. „	26	– 111,98			
4. „	26	– 111,98			
		– 112,00			

1) Destilliert.

2) Aus einem Vorrate, der im September 1913 frisch bezogen wurde.

Ältere zuverlässige Messungen dieser Fixpunkte sind kaum vorhanden. Vielfach ist die zugrundegelegte Temperaturskala unsicher wie z. B. bei Timmermans¹⁾ oder es fehlte an Bädern, in denen die Erstarrung oder der Schmelzprozeß genügend langsam vorgenommen werden konnte, wie z. B. bei Holborn und Wien.²⁾

Die Arbeit von Timmermans enthält eine Zusammenstellung aller bisher beobachteten Erstarrungspunkte organischer Substanzen unter 0° .

Zur Orientierung mag folgende Vergleichung zwischen den von Timmermans und von mir beobachteten Erstarrungspunkten dienen. Die Korrektion auf die thermodynamische Skala ist nicht angebracht, da sie innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

	Timmermans	Henning	Differenz
Äthyläther	- 123,3	- 123,6	+ 0,3
Schwefelkohlenstoff	- 111,6	- 112,0	+ 0,4
Chloroform	- 63,3	- 63,7	+ 0,4
Chlorbenzol	- 45,0	- 45,5	+ 0,5
Quecksilber	- 38,6	- 38,89	+ 0,3

Die Temperaturdifferenz beider Beobachtungsreihen hat, wie es scheint, einen regelmäßigen Gang.

Holborn und Wien fanden für die *Schmelzpunkte* von Schwefelkohlenstoff und Äther mit einem Wasserstoffthermometer die Werte $-112,8$ und $-117,6^{\circ}$. Im Vergleich mit den vorliegenden Beobachtungen der *Erstarrungspunkte* ist der kleine Wert für den Schmelzpunkt des Äthers sehr auffallend. Er erklärt sich aber, wie zuerst Timmermans (l.c.) nachgewiesen hat, dadurch, daß der Äther dimorph ist, und daß für gewöhnlich bei Beobachtung des Schmelzpunktes die eine, bei Beobachtung des Erstarrungspunktes die andere Modifikation vorhanden ist. Einige eigene Beobachtungen des Schmelzpunktes, die im Mittel zu dem Wert $-116,3^{\circ}$ führten, lieferten dafür die Bestätigung.

Zusammenfassung.

In der Skala des Wasserstoffthermometers konstanten Volumens mit einem Anfangsdruck von 780 mm Quecksilber wurden folgende Fixpunkte gemessen.

1) J. Timmermans, Bull. de la Soc. chim. Belgique. **25**, p. 300. 1911.

2) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. **59**, p. 226. 1896.

Sauerstoff, Siedepunkt bei 760 mm	– 183,01°
Kohlensäure, „ „ 760 „	– 78,52°
Quecksilber, Schmelzpunkt	– 38,89°
Äthyläther, „	– 123,6°
Schwefelkohlenstoff, Schmelzpunkt	– 112,0°
Chloroform, „	– 63,7°
Chlorbenzol, „	– 45,5°

Die Siedepunkte von Sauerstoff und Kohlensäure sind in Verbindung mit Tab. IX (Ann. d. Phys. **40**. p. 655. 1913) geeignet, jedes beliebige Platinwiderstandsthermometer zwischen 0 und -193° zu eichen. In diesem Temperaturbereich ist dadurch gleichzeitig die Temperaturskala des hier verwendeten Wasserstoffthermometers mit einer Genauigkeit von etwa $0,02^{\circ}$ reproduzierbar.

Bei Reduktion der Fixpunkte auf die thermodynamische Skala wird nach der Berechnung D. Berthelots nur die Zahl für den Siedepunkt des Sauerstoffs verändert. Man erhält für diesen Fixpunkt dann $-182,97^{\circ}$.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt,
13. November 1913.

(Eingegangen 14. November 1913.)