

## 79. Kalorimetrische Untersuchungen an einfachen organischen Ringverbindungen. I.

### Herstellung und Eichung von spannungsfreien Platin-Widerstandsthermometern für kalorimetrische Zwecke

von H. R. Pfister und Hs. H. Günthard.

(4. III. 53.)

Für genaue Messungen von spezifischen Wärmen in adiabatischen Kalorimetern werden häufig spannungsfreie Platin-Widerstandsthermometer von sehr kleinen Abmessungen verwendet. Derartige Thermometer sind zwar käuflich erhältlich<sup>1)</sup>, da sie aber sehr teuer sind, entschlossen wir uns zur Selbstherstellung. Die Erfahrungen, die wir dabei machten, möchten wir hier mit Rücksicht auf die beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten der Herstellung und Eichung mitteilen.

#### A. Herstellung.

Als Richtlinie für die Herstellung diente eine Arbeit von *Ch. Meyers*<sup>2)</sup>. Gemäss den Vorschriften der internationalen Temperaturskala<sup>3)</sup> wurde kaltgezogener Draht aus spektralreinem Platin<sup>4)</sup> in Stücken von 200 cm Länge und 0,1 mm Durchmesser als Widerstandsmaterial verwendet. Der Platindraht wurde nach den Angaben von *Meyers* auf einer dünnen Stahlsaite zu einer Spirale gewickelt und diese nach Abstreifen von der Saite kalt auf die doppelte Länge gestreckt. Um den erforderlichen Widerstand (ca. 25 Ohm bei 0°) zu erhalten, wurden je zwei der vorbereiteten Spiralen parallel auf ein passend geformtes Glimmerkreuz gewickelt, durch Verschweissen der Enden in Serie geschaltet und die freien Enden mit U-förmigen Ableitungen aus derselben Sorte Platindraht verschweisst. Die dadurch entstehende 4drähtige Ableitung diente zugleich zur Befestigung der Spiralen am Glimmerkreuz.

Zur Ergänzung der Angaben von *Meyers*, l. c., gehen wir nachstehend auf die bei den einzelnen Schritten der Herstellung gesammelten Erfahrungen näher ein.

1. Herstellung der Glimmerkreuze. Die benötigten Glimmerstreifen von 4,5 mm Breite und ca. 50 mm Länge wurden aus einer Naturglimmerplatte von 0,3 mm Dicke geschnitten und zur Bearbeitung in eine Messinglehre Fig. 1a gespannt.

Die zur Festhaltung der Widerstandsspirale benötigten Kerben in den Glimmerstreifen wurden durch Einsägen mit einer feinen Laubsäge in die Kerben der Lehre erzeugt. Man kann glatte, splitterfreie Ränder der Kerben erhalten, die ein müheloses Herausnehmen der Streifen aus der Sägelehre erlauben und die die Platinspiralen nicht beschädigen, wenn man mit der Säge (Blattdicke 0,5 mm, Zähnung ca. 0,83 mm) in beiden Richtungen arbeitet. Sägt man nur in einer Richtung, so erhält man schadhafte und nur schwer aus der Lehre nehmbar Träger. Zur Befestigung der vierdrähtigen Ableitung der Thermometer wurden in die gezahnten Glimmerstreifen 0,2-mm-Löcher in der in Fig. 1b dargestellten Anordnung gebohrt. Als Bohrer diente ein Stahlstäbchen von 1,5 mm

<sup>1)</sup> Hersteller: *Leeds and Northrupp, Comp.*, Philadelphia, USA.

<sup>2)</sup> *C. H. Meyers*, J. Research Natl. Bur. of Standards **9**, 807 (1932).

<sup>3)</sup> *H. F. Stimson*, *ibid.* **42**, 209 (1949).

<sup>4)</sup> Hersteller: *Heräus*, Deutschland.

Durchmesser, welches auf eine Länge von ca. 1 mm auf 0,1 mm  $\varnothing$  abgedreht und zugschliffen wurde. Die für das Zusammenstecken der Glimmerstreifen zu einem Kreuz notwendigen Längsschlitzte von 0,2 mm Breite in der Mittelebene der Streifen wurden ebenfalls durch Sägen hergestellt. Als Sägelehre dienten zwei Vierkant-Messingstäbe, zwischen denen die Glimmerstreifen so eingeklemmt wurden, dass sich die gewünschten Schlitzte durch Sägen entlang der Lehre ergeben<sup>1)</sup>. Beim Sägen ergaben starker Vorschub und kleine Amplitude die besten Schlitzte, wobei sich die von Meyers l. c., angegebene Methode, lange Schlitzte mittels einer 0,2-mm-Stahlsaite und Karborundumpulver zu schneiden, als leicht anwendbar erwies und befriedigende Resultate ergab. Das Spalten der Glimmerstreifen auf die für den Bau der Thermometer am besten geeignete Dicke (0,1—0,2 mm) wurde erst nach fertiggestellter Bearbeitung vorgenommen; die Qualität der Streifen wird dadurch etwas verbessert, und das Spalten kann ohne Wasser erfolgen.

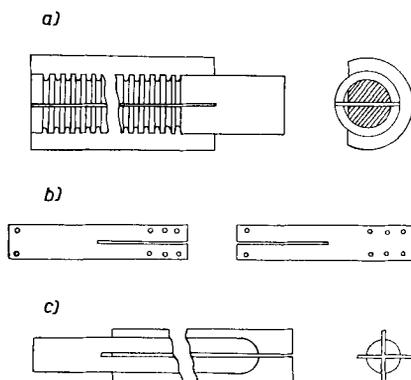


Fig. 1.

2. Zur Herstellung der Platinspiralen wurde der Platindraht Windung neben Windung auf einer Uhrmacherdrehbank auf eine Stahlsaite (0,25 mm  $\varnothing$ ) aufgewickelt. Die Stahlsaite wurde mittels kleiner Spannzangen zwischen Spindel- und Reitstock ausgespannt und beide Enden beim Wickeln synchron angetrieben, um Verdrehung der Saite zu vermeiden. Der Platindraht wurde konstant mit einem Gewicht von 30 g gespannt, und zwar so, dass Platindraht und Spirale dauernd einen Winkel von  $85^\circ$  bildeten<sup>2)</sup>. Konstanter Zug und konstanter Winkel sind Voraussetzung für Spiralen, die über die ganze Länge gleichbleibende mechanische Eigenschaften haben. Nur solche Spiralen liessen sich mit gleichmässiger Steigung auf die doppelte Länge strecken. Um Spiralen von ca. 12 cm Länge von der Stahlsaite abzuziehen, wurden sie zunächst durch Rückwärtsdrehungen gelockert, danach liessen sich die Spiralen kräftefrei von den Saiten abziehen<sup>3)</sup>.

3. Für die Montage der Platinspiralen auf dem Glimmerkreuz fand die in Fig. 1 c gezeichnete Lehre aus Messing Verwendung. Sie wurde mit eingesetztem Glimmerkreuz am massiven Ende in die Uhrmacherdrehbank eingespannt; dann wurden zwei vorbereitete Platinspiralen passender Länge parallel auf Glimmerkreuz und Lehre ge-

<sup>1)</sup> Für die Sägelehre muss starkes Material verwendet und die Glimmerstreifen müssen genau in der Lehre eingerichtet werden, um symmetrische Glimmerkreuze zu erhalten.

<sup>2)</sup> Die Konstanz dieses Winkels wurde dadurch erreicht, dass der Draht über eine ca. 4 m entfernte, auf der Achse verschiebbaren Rolle in die Wickelvorrichtung gespiesen wurde.

<sup>3)</sup> Es ist wichtig, die Enden der Stahlsaiten rund zu schleifen. Auch nur sehr schwache Ritzung des Platindrahtes durch scharfe Kanten der Saitenenden zerstören die Regelmässigkeit und damit die Brauchbarkeit der Spiralen.

wickelt. Zum Schweißen von 0,1-mm-Platindraht möchten wir bemerken, dass die besten Schweisstellen erhalten wurden (homogene Platinkugeln von ca. 0,3 mm  $\varnothing$ ), indem die zu verschweißenden Enden auf eine ca. 1 mm lange Strecke schwach verdrillt und mit einer sehr kleinen Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme zurückgeschmolzen wurden. Für das Anschmelzen der V-förmigen Ableitungen wurde das gerade Ende der Platinspirale ca. 3mal um die Mitte des V-Stückes geschlungen und das dreidrähtige Gebilde in einer Spitze verschweisst.

4. **Verfertigung der Thermometer.** Um zunächst die auf die Glimmerkreuze aufgewickelten Platinspiralen spannungsfrei zu machen, wurden sie 5mal ca. 5 h im Luftstrom auf 650° erhitzt<sup>1)</sup>. Nach der thermischen Behandlung wurden die Glimmerkreuze in knapp passende, dicht oberhalb des freien Endes der Glimmerträger eingeschnürte, dünnwandige Glasröhrchen<sup>2)</sup> (5,4 mm Aussen- und 4,6 mm Innendurchmesser) eingeführt und die 4 Ableitungen annähernd parallel in einen ca. 4 mm breiten, 2,5 mm hohen und ca. 1,5 mm dicken Quetschfuss eingeschmolzen. Das noch offene Ende der Thermometer wurde an ein Hochvakuumssystem (mit Hg-Diffusionspumpe) angeschmolzen, mehrere Std. unter zeitweiser Erwärmung evakuiert und nach Füllung mit Helium von ca. 40 mm Hg Druck bei der vorbereiteten Einschnürung abgeschmolzen.

Auf diese Weise erhielten wir Platin-Widerstandthermometer von den folgenden Dimensionen:

Länge 45—48 mm

Widerstand bei 0°: 25—27 Ohm

Durchmesser: 5,4—5,5 mm

Masse: 1,2 g

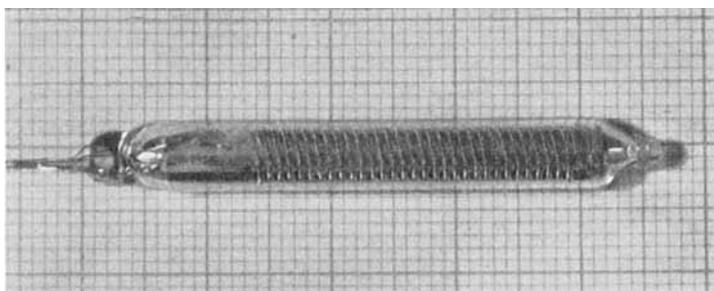


Fig. 2.

### B. Eichung der Thermometer.

Zum Zwecke der Eichung von Platin-Widerstandthermometern sind die Konstanten  $R_0$ ,  $A$ ,  $B$  und  $C$  in der Widerstands-Temperaturformel der internationalen Temperaturskala<sup>3)</sup> von 1948 zu bestimmen:

$$R_t = R_0 [1 + A t + B t^2 + C (t - 100) t^3]$$

$R_0$ : Widerstand des Thermometers beim Eispunkt

$R_t$ : Widerstand des Thermometers bei der Temp.  $t^\circ\text{C}$

Die Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $R_0$  sind mittels Dampf-, Schwefel- und Eispunkt zu bestimmen, die Konstante  $C$  im Anschluss hieran beim Sauerstoffpunkt.

<sup>1)</sup> Nach dieser thermischen Behandlung schien der Widerstand der versuchsweise gemessenen Systeme bei 0° keine Änderungen mehr zu zeigen. Die gewickelten Platinspiralen wurden in Porzellanschiffchen in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr geglüht.

<sup>2)</sup> Glassorte AR der *Glaswerke Ruhr AG.*, Essen.

<sup>3)</sup> *H. F. Stimson*, l. c.

Es zeigte sich bei der Eichung beim Schwefelpunkt, dass die bei dieser Temperatur merklich werdende Leitfähigkeit des für die Quetschfüsse verwendeten Natronglases die Isolationswiderstände der Ableitungen in unkontrollierbarer Weise beeinflusste und damit auch die Widerstandsmessung. Wir benutzten daher die folgenden Fixpunkte.

a) Eispunkt (Eis und luftgesättigtes Wasser) . . . . .	$t_{760} =$	0,000 <sup>0</sup>
b) Dampfunkt (758—762 mm Hg 0 <sup>0</sup> ) . . . . .	$t_{760} =$	100,000 <sup>0</sup>
c) Sauerstoffpunkt (758—762 mm Hg 0 <sup>0</sup> ) . . . . .	$t_{760} =$	-182,97 <sup>0</sup>
d) CO <sub>2</sub> -Sublimationspunkt (Luftdruck) . . . . .	$t_{760} =$	- 79,59 <sup>0</sup>

Für die Messung der Widerstandswerte wurde verwendet:

1. *Mueller-Bridge* Nr. 753425 *Leeds and Northrup*, Type G2, mit einer Ablesungsgenauigkeit von 0,0001 Ohm, kombiniert mit einem *Leeds and Northrup*-Galvanometer, Type HS mit 0,05  $\mu$  V/m und Spannungsempfindlichkeit und ca. 14,3 Ohm innerem Widerstand.
2. Normalwiderstand, *L & N.*, 10  $\Omega$ , Nr. 761 864.  
Eichschein *Natl. Bur. Standards* Nr. 1.1/121 065.  
Eichschein *Eidgen. Amt f. Mass u. Gewicht*, 9/515.
3. Einheit des Widerstandes: absolutes Ohm.

Druckmessungen: Der Luftdruck wurde mit Hilfe eines nach Angaben des NBS selbst gebauten Barometers (lichte Weite 1 cm) und einem 112-cm-Kathetometer<sup>1)</sup> mit Ablesegenauigkeit von 0,02 mm und direktem Vergleich mit einem vom schweizerischen Amt für Mass und Gewicht geeichten Normalmetermasstab<sup>2)</sup> gemessen. Die Laboratoriumtemperatur wurde bei  $22 \pm 0,50^{\circ}$  gehalten. Für die Druckmessung wurden die folgenden Fundamentalkonstanten verwendet:

Höhenkote des Laboratoriums 455,44 m ü/M.

Betrag der Erdbeschleunigung auf Laborhöhe  $g = 980,665$  cm/s<sup>2</sup>

Dichte des Quecksilbers  $\rho = 13,5951$  g/cm<sup>3</sup> bei 0<sup>0</sup>

Definition von 1 At:  $1,013\,250 \cdot 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>

Berechnung des Druckes in Torr, ausgeübt durch eine Hg-Säule der Höhe  $h_0$  (cm) von 0<sup>0</sup>:  $p$  (Torr) =  $10,0000 \cdot h_0$  (cm)

Alle weiteren Druckmessungen wurden mit demselben Normalmetermasstab verglichen.

1. Eispunkt<sup>3)</sup>: Aus 2mal destilliertem Wasser hergestelltes und auf eine Korngrösse von 0,5—2 cm zerkleinertes Eis wurde in einem 4-l-*Dewar*-Gefäss zu ca.  $\frac{1}{4}$  geschmolzen. Um das System mit Luft zu sättigen und vor allem zur schwachen Rührung wurde ein langsamer Strom von durch Watte und fester Kalilauge filtrierter Pressluft eingeleitet; der Luftstrom wurde vor dem Eintritt in das *Dewar*-Gefäss durch Eis gekühlt. Mittels eines Hebers mit enger Ausflussöffnung wurde der Schmelzwasserspiegel auf konstantem Niveau gehalten.

Der Eispunkt liess sich innerhalb 0,0005<sup>0</sup><sup>4)</sup> reproduzieren; dabei wurde eine schwache Beeinflussung der Gleichgewichtstemperatur durch die Bedingungen (rel. Menge des Schmelzwassers, Rührgeschwindigkeit) festgestellt.

<sup>1)</sup> Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. *G. Busch* für das uns zur Verfügung gestellte Kathetometer.

<sup>2)</sup> Eichschein Nr. 1/6623 des *Schweiz. Amts für Mass und Gewicht*; Eichung für 20<sup>0</sup> C.

<sup>3)</sup> Die Eichung beim Eis-, Dampf- und O<sub>2</sub>-Punkt sind der Diplomarbeit von Herrn *E. Billeter*, ETH. 1951 entnommen. — Als Vorschrift der Darstellung des Eispunktes diente eine Arbeit von *B. H. Keesom*, *Physica* 2, 1051 (1935).

<sup>4)</sup> Die Reproduzierbarkeit wurde aus den Messungen an einem Thermometer geschlossen und umfasst sowohl Konstanz des Platinthermometers als auch Temperatur des Eispunktes.

Thermometer Nr. . . .	1	2	3	4
Widerstand, Ohm . . .	25,5745	27,8121	26,7871	27,3616
Streuung, Ohm . . . .	$\pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,0 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,1 \cdot 10^{-4}$

2. **Dampfpunkt:** Der Dampfpunkt wurde mittels einer dynamischen Methode dargestellt; als Siedeanneparat diente ein Hypsometer, gebaut nach den Angaben von *Beattie* und Mitarb.<sup>1)</sup> Um in der unmittelbaren Umgebung des Normaldruckes (1 At.) arbeiten zu können, wurde der Luftdruck durch eine Wassersäule passender Höhe vergrößert. Dadurch liess sich der Gleichgewichtsdruck bequem in der Umgebung von 760 Torr variieren. Die Höhe der Wassersäule wurde mittels eines Stahlmaßstabes<sup>2)</sup> gemessen. Für die Füllung des sorgfältig gereinigten Hypsometers wurden dreimal über  $\text{KMnO}_4$  destilliertes Wasser und Siedekapillaren in den von *Beattie*, l. c., angegebenen Proportionen verwendet.

Zur Bestimmung des Dampfpunktes wurde der Widerstand der zu eichenden Thermometer in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck im Gebiete von 758–762 Torr bei zahlreichen Drucken gemessen.

Unter Annahme einer linearen Beziehung zwischen Widerstand und Gleichgewichtsdruck zwischen 758 und 762 Torr<sup>3)</sup> wurde durch Ausgleichsrechnung und Interpolation der Dampfpunkt berechnet (Fig. 3).

1) *J. A. Beattie & B. E. Blaisdell*, Proc. Am. Acad. Arts, Sci. **71**, 361 (1935–36).

2) Ungeeichter Stahlmaßstab mit einem ungefähren Eichfehler von  $1\%_{100}$ , Ablesfehler  $\pm 0,12$  mm.

3) Man beweist nach einiger Rechnung, dass dies im Rahmen unserer Messgenauigkeit erlaubt ist:

1. Nach „Temperature“, American Institute of Physics, Reinhold Corp., New York, 1947, hängen Gleichgewichtstemperatur  $t$  und -druck  $p$  in der Nähe des Dampfpunktes nach der Gleichung:

$$t = a + b(p - 760) + c(p - 760)^2 \tag{1}$$

( $t$  in  $^{\circ}\text{C}$ ,  $p$  in Torr) zusammen.

2. Nach der internationalen Widerstandstemperaturformel für Platinthermometer ist

$$R_t = R_0 [1 + At + Bt^2 + C(t - 100) t^3] \tag{2}$$

(s. z. B. „Temperature“ l. c. *H. T. Wensel*, S. 21).

3. Für den Zusammenhang zwischen  $R_t$  und  $\Delta = p - 760$  gilt folglich

$$R_t = R_0 (1 + a\Delta + a^2B - 100 a^3C + a^4C) + R_0 (bA + 2 abB - 300 a^2bC + 4 a^3bC) \Delta + R_0 [(2 ac + b^2)B - 300 a(ac + b^2)C + 2 a^2(2 ac + 3 b^2)C] \cdot \Delta^2 + \dots \tag{3}$$

Da für  $0^{\circ} \leq t \leq 660^{\circ} \text{C}$  die *Callendar'sche* Formel

$$t = 100 (R_t - R_0) / (R_{100} - R_0) + \delta (t/100) ((t/100) - 1) \tag{4}$$

gilt, deren Koeffizienten mit denen von (2) und der zusätzlichen Forderung  $C = 0$  gemäss

$$A = 10^{-2} (R_{100}/R_0 - 1) (1 + 10^{-2} \delta), \quad B = -10^{-6} (R_{100}/R_0 - 1) \delta \tag{5}$$

verknüpft sind, so ist wegen  $\delta \leq 1,51$  und  $R_{100}/R_0 \geq 1,390$  für zulässige Thermometer, mit  $R_0 = 25 \Omega$ :

$$A \approx 0,396 \cdot 10^{-2} \quad B \approx 0,59 \cdot 10^{-6}$$

Mit  $a = 10^2$ ,  $b = 3,67 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$ ,  $c = 23 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}^{-2}$  erhält man für den Koeffizienten von  $\Delta$  bzw.  $\Delta^2$  in (3) die Zahlen  $3,64 \cdot 10^{-2}$  bzw.  $8,8 \cdot 10^{-8}$ . Hieraus folgt mit  $|\Delta| \leq 2$  Torr, dass  $R_t$  in der vierten Dezimalen durch das in  $\Delta$  quadratische Glied nicht mehr beeinflusst werden kann.

## Fehlertheorie der Dampfpointmessungen:

a) Druckmessung: Abs. Fehler der Barometermessung<sup>1)</sup>:  $\pm 0,05$  mm Hg,  $0^{\circ}$ ; abs. Fehler der Wassersäulenhöhe:  $\pm 0,05$  mm Hg,  $22^{\circ}$ ; abs. Fehler der Druckmessung:  $\pm 0,1$  mm Hg,  $0^{\circ}$ .

Dampfpoint:  $t_{760} = 100,000^{\circ}$  C.

Dampfdruckformel:  $t_p = t_{760} + 0,0367 \cdot (p - 760) + 0,000023 (p - 760)^2$ .

b) Widerstandsmessung: Ablesfehler ca. 0,0001 Ohm.

Eichfehler ca. 0,0001 Ohm.

## Resultate:

Thermometer Nr.	$R_{100}$	$\frac{R_{100}}{R_0}$	Bestimmtheitsmass $R_t = \alpha + \beta \cdot (p - 760)$	Mittlerer Fehler <sup>2)</sup> von $R_{100}$
1	35,5743 $\Omega$	1,3910	0,89	$\pm 0,8 \cdot 10^{-4} \Omega$
2	38,6847 $\Omega$	1,3909	0,90	$\pm 0,4 \cdot 10^{-4} \Omega$
3	37,2635 $\Omega$	1,3910	1,00	$\pm 0,7 \cdot 10^{-4} \Omega$
4	38,0592 $\Omega$	1,3909	0,99	$\pm 0,5 \cdot 10^{-4} \Omega$

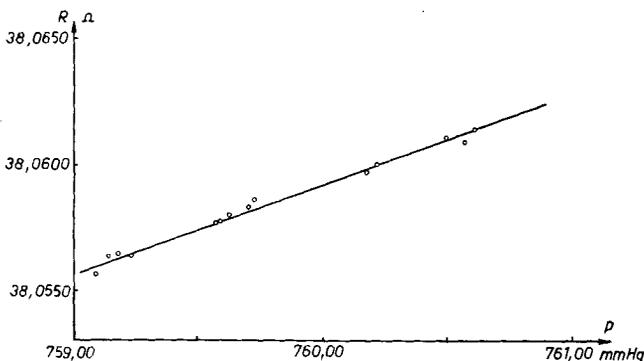


Fig. 3.

## Dampfpointe Thermometer 4

3. Sauerstoffpoint. Zur Darstellung des Sauerstoffpunktes wurde eine nach *Scott*<sup>3)</sup> gebaute, leicht modifizierte<sup>4)</sup> Apparatur, bestehend aus Kupferblock, Sauerstoff-

<sup>1)</sup> Nach Reduktion auf eine Hg-Säule von  $0^{\circ}$  C. Die Meniskus-Korrektur wurde mit Rücksicht auf den grossen Durchmesser (10 mm) der Quecksilbersäule vernachlässigt.

<sup>2)</sup> Der mittlere Fehler von  $R_{100}$  ist gleich dem mittleren Fehler des konstanten Gliedes  $\alpha$  in der Gleichung  $R_t = \alpha + \beta (p - 760)$  der Ausgleichsgeraden; zur Berechnung der wahrscheinlichsten Werte der Konstanten  $\alpha$  und deren Gewicht wurden die Formeln (32) im Handbuch von *Geiger & Scheel*, Bd. III, S. 516 (Beitrag von *K. Mader*) angewandt:

$$\mu_{\alpha} = \sqrt{\frac{[vv]}{(n-m)p_{\alpha}}} \quad (\text{mittlerer Fehler der Konstante } \alpha)$$

$$p_{\alpha} = n - \frac{(\sum x)^2}{\sum x^2} \quad (\text{Gewicht der Konstante } \alpha)$$

<sup>3)</sup> „Temperature“, l. c. *R. B. Scott*, S. 214.

<sup>4)</sup> Die Modifikation bestand hauptsächlich in der Verwendung eines Allglas-Dampfdruckthermometers an Stelle des von *Scott* angegebenen teils aus Metall gebauten Thermometers, sowie in der Ausbildung der ganzen Apparatur als Manostat durch Einschluss des Sauerstoffbades in einen zylindrischen Stahlkessel.

Dampfdruckthermometer<sup>1)</sup> und Sauerstoffbad, angewendet (siehe Fig. 4). Durch Einschluss des Sauerstoffbades in einen Druckkessel und Ausströmenlassen des absiedenden Badsauerstoffes unter einer Wassersäule bestimmter Höhe konnte der Siededruck auf die unmittelbare Umgebung von 760 Torr einreguliert werden. In dieser Umgebung (758 bis 762 Torr) ist auch hier die Annahme einer linearen Beziehung zwischen Widerstand des Platinthermometers und Druck<sup>2)</sup> erlaubt; ferner wurde durch Anwendung der Ausgleichsrechnung zur Ermittlung der Sauerstoffpunkte der Thermometer eine Mitteilung über sehr zahlreiche Messpunkte vorgenommen.

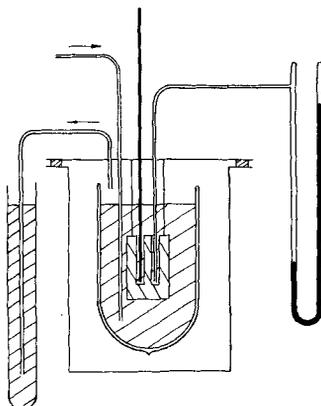


Fig. 4.

Schema der Messanordnung des O<sub>2</sub>-Punktes

*Fehlertheorie der Sauerstoffpunktmessungen:*

1. Fehler der Messung der Höhe der Hg-Säule des Dampfdruckthermometers:  $\pm 0,05$  mm Hg, 0°.

2. Dampfdruckformel von O<sub>2</sub><sup>3)</sup>:

$$t_p = t_{760} - 1,26 \cdot 10^{-2} (p - 760) + 6,5 \cdot 10^{-6} (p - 760)^2.$$

Temperatur des Sauerstoffpunktes<sup>3)</sup>:  $t_{760} = -182,97^\circ \text{C}$ .

<sup>1)</sup> Zur Füllung des O<sub>2</sub>-Dampfdruckthermometers wurden ca. 5 l reiner Sauerstoff durch thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat pro analysi (Marke *Merck*, Darmstadt, Analysenschein Nr. 5083) bei 215° nach 20stündigem Entgasen bei 170° im Diffusionsvakuum und nachfolgender 2maliger fraktionierter Destillation hergestellt. Die Füllung des Dampfdruckthermometers wurde so bemessen, dass bei Zimmertemperatur der Druck ca. 4 At. betrug, bei einer lichten Weite des Barometerrohres von 10 mm. Die von *Scott* angegebene Kombination von Düse und Kugel am unteren Ende des Barometerrohres wurde weggelassen, da sie die Messgenauigkeit in unkontrollierbarer Weise beeinträchtigte.

<sup>2)</sup> Man beweist dies ganz analog wie beim Dampfdruck, unter Berücksichtigung der Formel von *Van Dusen* (s. z. B. „Temperature“, l. c., S. 171, *E. F. Mueller*):

$$t = 100 (R_t - R_0) / (R_{100} - R_0) + \delta (t/100) ((t/100) - 1) + \beta (t^3/100^3) ((t/100) - 1) \quad (6)$$

für  $t < 0^\circ$ .

Die Grösse  $C$  in (2) hängt mit  $\beta$  wie folgt zusammen:

$$C = -10^{-10} ((R_{100}/R_0) - 1)\beta \quad (7)$$

Auch hier zeigt man für  $|\Delta| \leq 2$  Torr mit Hilfe von (3), dass das Glied mit  $\Delta^2$  die Werte von  $R_t$  in der vierten Stelle nicht mehr beeinflusst.

<sup>3)</sup> Nach „Temperature“ l. c., *H. T. Wensel*, S. 21.

3. Die gemessenen  $O_2$ -Drucke des Dampfthermometers wurden zusammen mit den gemessenen Widerstandswerten zur Berechnung einer Interpolationsgeraden  $R = \alpha + \beta(p - 760)$  verwendet<sup>1)</sup>, analog wie bei der Darstellung des Dampfdruckes (Fig. 5).

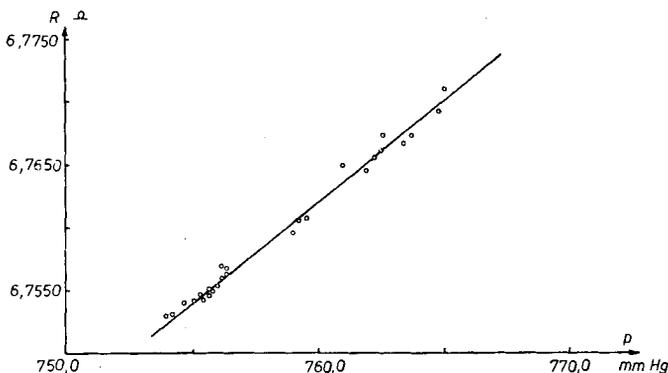


Fig. 5.  
Sauerstoffpunkte Thermometer 4

Resultate Thermo- meter Nr.	$R_{-182,97}$	$\frac{R_{-182,97} - R_0}{R_0}$	Bestimmtheits- mass für $R_t = \alpha + \beta \cdot$ $(p - 760)$	Mittlerer Fehler von $R_{-182,97}$	$\frac{R_0 - R_{-182,97}}{R_{100} - R_0}$
1	6,3188 $\Omega$	0,247	0,97	$\pm 2,3 \cdot 10^{-4} \Omega$	1,9256
2	6,8735 $\Omega$	0,247	0,96	$\pm 1,9 \cdot 10^{-4} \Omega$	1,9258
3	6,6104 $\Omega$	0,246	1,1	$\pm 4,0 \cdot 10^{-4} \Omega$	1,9259
4	6,7619 $\Omega$	0,247	0,99	$\pm 1,4 \cdot 10^{-4} \Omega$	1,9256

4. Kohlendioxydpunkt<sup>3)</sup>. Zur Darstellung des  $CO_2$ -Punktes, welchen wir für die Eichung der selbsthergestellten Platinthermometer an Stelle des Schwefelpunktes anwandten, wurde eine nach Angaben von *Scott*<sup>4)</sup> gebaute Apparatur benutzt (siehe Fig. 6), ohne Verwendung eines Manostaten. Als Gleichgewichtsdruck diente der Atmosphärendruck; i. allg. wurde die Eichung eines Thermometers so lange fortgesetzt, bis Messpunkte in einem Druckintervall von  $\pm 1$  Torr vorlagen. In Figur 7 sind die am Thermometer Nr. 3 beobachteten Messungen und die aus ihnen folgende Ausgleichsgerade wiedergegeben.

1) Siehe Fehlertheorie des Dampfdruckes S. 632, Fussnote 2.

2) Für zulässige Platinwiderstandthermometer müssen sein:

$$1,925 \leq \frac{R_0 - R_{-182,97}}{R_{100} - R_0} \leq 1,928 \quad \text{und} \quad \frac{R_{-182,97}}{R_0} < 0,250$$

3) Diese Resultate sind der Diplomarbeit von Herrn *K. Killer*, ETH. 1952 entnommen.

4) „Temperature“, I. c., *R. B. Scott*, S. 212. Die dort gemachten Angaben über die Handhabung eines  $CO_2$ -Kryostaten konnten ohne Schwierigkeiten bestätigt werden und der  $CO_2$ -Punkt erwies sich als leicht reproduzierbarer Temperaturfixpunkt. Die Versuche wurden mit etwas grösseren Mengen an festem Kohlendioxyd (ca. 12 kg pro Füllung) als von *Scott* angegeben, vorgenommen.

*Auswertung der Resultate und Fehlertheorie:*

1. Druckmessung (Messung der Höhe der Barometersäule und Reduktion auf 0°):  
abs. Fehler  $\pm 0,05$  Torr.

2. CO<sub>2</sub>-Punkt<sup>1)</sup>:  $t_{760} = -78,51^\circ$ .

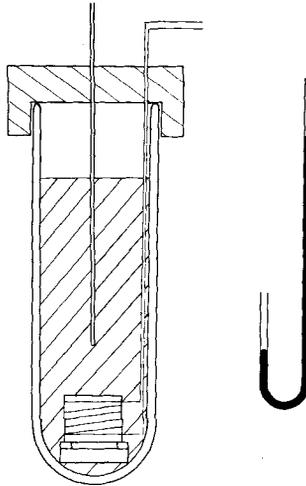


Fig. 6.

Schema der Messanordnung des CO<sub>2</sub>-Punktes.

3. Auswertung: Für jedes Thermometer wurde eine Anzahl von Wertepaaren  $R, p$  (Variation des Druckes ca. 1 Torr) und aus diesen wieder als Zusammenhang zwischen Druck und Widerstand die wahrscheinlichst lineare Beziehung  $R = \alpha + \beta (p - p_0)$  bestimmt, in welcher  $p_0$  einen willkürlich gewählten Druck bedeutet. Unter Zuhilfenahme der von *Meyers & Van Dusen*<sup>1)</sup> angegebenen Dampfdrucktabelle wurde sodann einerseits die zum Druck  $p_0$  gehörige Gleichgewichtstemperatur  $t(p_0)$  bestimmt und ander-

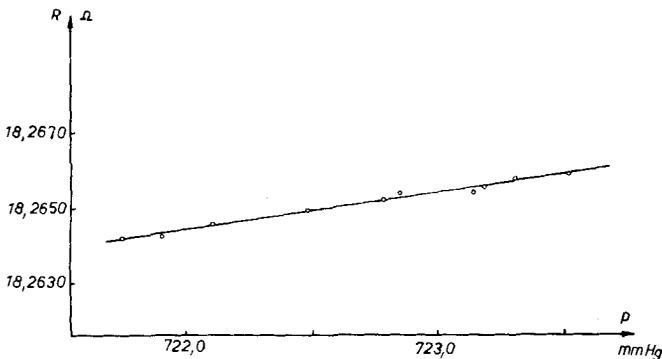


Fig. 7.

CO<sub>2</sub>-Punkte Thermometer 3

<sup>1)</sup> C. H. Meyers & M. S. Van Dusen, Bur. Standards J. Research, **10**, 381 (1933), RP. 538.

seits der Ausgleichsrechnung der zum selben Druck zugeordnete wahrscheinlichste Widerstandswert  $R(p_0)$  entnommen. Zur Berechnung der Konstanten der Thermometer wurde später das Wertepaar  $t(p_0)$ ,  $R(p_0)$  benutzt<sup>1)</sup>.

Thermometer Nr.	$P_0$ Torr	$R(p_0)$ $\Omega$	$t(p_0)$ $^{\circ}\text{C}$	Ausgleichsrechnung	
				Bestimmtheits- mass von $R_t = \alpha + \beta(p-p_0)$	Mittlerer Fehler $R_t$ $\Omega$
1	724,09	17,4449	-79,100	0,95	$\pm 2,3 \cdot 10^{-4}$
2	721,88	18,9678	-79,140	0,88	$\pm 1,9 \cdot 10^{-4}$
3	723,04	18,2658	-79,120	0,99	$\pm 0,8 \cdot 10^{-4}$
4	722,18	18,6592	-79,135	0,98	$\pm 0,6 \cdot 10^{-4}$

### Bestimmung der Konstanten der Platinthermometer.

Nach den Definitionen der internationalen Temperaturskala<sup>2)</sup> sind die Konstanten<sup>3)</sup> der Widerstandstemperaturformel auf die folgende Weise zu bestimmen:

$$\text{a) } 0^{\circ} < t < 660^{\circ}: t = 100 (R_t - R_0) / (R_{100} - R_0) + \delta (t/100) ((t/100) - 1) \quad (4)$$

$$R_t = R_0 [1 + At + Bt^2 + Ct^3 (t - 100)], \quad C = 0; \quad (2)$$

$R_0$ , A und B sind aus Eis-, Dampf- und Schwefelpunkt abzuleiten.

$$\text{b) } 0^{\circ} > t > -190^{\circ}: R_t = R_0 [1 + At + Bt^2 + Ct^3 (t - 100)] \quad (2)$$

$$t = 100 (R_t - R_0) / (R_{100} - R_0) + \delta (t/100) ((t/100) - 1) + \beta (t/100)^3 ((t/100) - 1) \quad (6)$$

Die Konstante C bzw.  $\beta$  ist nach Bestimmung von  $R_0$ , A, B bzw.  $R_0$ ,  $R_{100}$  und  $\delta$  aus dem Sauerstoffpunkt abzuleiten. Da bei den Thermometern Nr. 1, 2, 3, 4 der Schwefelpunkt nicht bestimmt werden konnte, wurden die Konstanten  $\delta$  und  $\beta$  aus dem  $\text{O}_2$ - und dem  $\text{CO}_2$ -Punkt abgeleitet. Da als Zulässigkeitskriterium  $\delta \leq 1,51$  sein muss, besitzt man hierin eine erste Kontrolle für die Zulässigkeit dieser Art der Bestimmung der Konstanten. Durch Berechnung von  $R_{444,60}$  und der Verhältnisse  $(R_{444,60} - R_0) / (R_{100} - R_0)$  und  $R_{444,60} / R_0$  mit Hilfe der Gleichung (3) allein gewinnt man ein weiteres Kriterium für die Qualität der Thermometer Nr. 1, 2, 3, 4 sowie für die möglichen Fehler der mit ihnen zu messenden Temperaturen.

<sup>1)</sup> Es liegt demnach diesem Wertepaar die mittelbare Verwendung der zitierten Messungen von *Meyers & Van Dusen* zugrunde, im Gegensatz zu den Messungen des Dampf- und Sauerstoffpunktes, welche sich direkt auf die Definition von 1 At und der zugehörigen thermodynamischen Temperaturen stützen.

<sup>2)</sup> „Temperature“, I. c. *T. A. Wensel*, S. 21.

<sup>3)</sup> Der Zusammenhang von  $R_0$ , A, B, C und  $R_0$ ,  $R_{100}$ ,  $\delta$  und  $\beta$  ist in Fussnote 2, Seite 633 angegeben.

a) Konstanten<sup>1)</sup> der *internationalen Widerstandstemperaturformel*:

Thermometer Nr.	$R_0$	$A \cdot 10^{+2}$	$B \cdot 10^{+6}$	$C \cdot 10^{+12}$
1	25,5745 $\Omega$	0,396796	-0,0058018	-4,3196
2	27,8121 $\Omega$	0,396737	-0,0058109	-4,3257
3	26,7871 $\Omega$	0,396957	-0,0058583	-4,1986
4	27,3616 $\Omega$	0,396815	-0,0058445	-4,1816

b) Konstanten<sup>1)</sup> der *Callendar'schen* und *Van Dusen'schen* Formeln:

Thermometer Nr.	$R_0$	$R_{100} - R_0$	$\delta^2)$	$\beta$
1	25,5745 $\Omega$	9,9998 $\Omega$	1,483855	-0,110477
2	27,8121 $\Omega$	10,8726 $\Omega$	1,486441	-0,110652
3	26,7871 $\Omega$	10,4764 $\Omega$	1,497907	-0,107353
4	27,3616 $\Omega$	10,6976 $\Omega$	1,494867	-0,106954

Kontrollen.

Thermometer Nr.	$R_{444,60}$ ber.	$\frac{R_{444,60} - R_0^3)}{R_{100} - R_0}$ ber.	$\frac{R_0 - R_{-182,97}}{R_{100} - R_0}$ ber.	$\frac{R_{444,6}}{R_0}$ ber.
1	67,7588 $\Omega$	4,2185	1,9256	2,649
2	73,8721 $\Omega$	4,2182	1,9258	2,649
3	70,9607 $\Omega$	4,2165	1,9259	2,649
4	72,4728 $\Omega$	4,2169	1,9256	2,648

Wir danken auch an dieser Stelle für die Unterstützung der vorliegenden Arbeiten durch die *Arbeitsbeschäftigungskredite des Bundes*.

## SUMMARY.

The experiences in the making and calibration of small platinum resistance thermometers for precise calorimetric measurements are reported. Ice, steam, oxygen, and carbondioxyde point of 4 platinum-resistance thermometers are measured and the constants of these thermometers calculated.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> Auf eine explizite Wiedergabe der Fehlertheorie dieser Konstanten möchten wir hier verzichten. Für die Ermittlung der praktischen Messfehler bei der Temperaturmessung wurde die Korrekturtabelle von *H. R. Hog*, „Temperature“, l. c., S. 176, und die mittleren Fehler von  $R_0$ ,  $R_{100}$ ,  $RO_2$ ,  $RCO_2$  verwendet.

<sup>2)</sup> Nach neuesten Bestimmungen (*Stimson*, l. c.) muss folgende Bedingung erfüllt sein:  $1,488 \leq \delta \leq 1,498$ .

<sup>3)</sup>  $4,2165 < (R_{444,6} - R_0)/(R_{100} - R_0) < 4,2180$ .