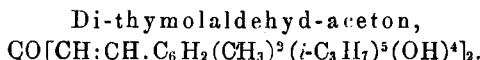


dieser Substanz sei noch angeführt, daß sie durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit der 5-fachen Menge 40 proz. Kalilauge gespalten wird. Es scheidet sich ein Salz des *p*-Oxybenzaldehyds ab; der freie Aldehyd wird durch Krystallisation aus Wasser rein erhalten.



Das in gleicher Weise aus 2 Mol. Thymolaldehyd (*p*-Thymotinaldehyd) und Acetylacetone ~~und~~ ebenso aus Aceton erhältliche salzaure Dithymolaldehydaceton bildet grüne Nadeln. Die freie Substanz krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol, ist rötlich gelb mit violetter Übersicht, schmilzt bei 268° unter Dunkelfärbung und ist schwer löslich in Aceton und Essigester, noch schwerer in Chloroform und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung karmirrot, in Natronlauge blaustrichig-rot und gibt mit konzentrierter Natronlauge ein dunkelrotes Salz.

0.1524 g Sbst.: 0.4431 g CO_2 , 0.1070 g H_2O . — (H. Lauth.)

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 79.37, H 7.94.

Gef. » 79.30, » 7.80

Durch Kochen mit Kalilauge erfolgt Spaltung unter Rückbildung von Thymolaldehyd; die Diacetylverbindung (mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhalten) schmilzt bei 129° .

187. Alfred Stock, Fritz Henning und Ernst Kuß: Dampfdrucktafeln für Temperaturbestimmungen zwischen + 25° und - 185°

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 14. Februar 1921.)

Vor längerer Zeit¹⁾ wiesen wir darauf hin, wie genau und bequem sich tiefere Temperaturen durch Bestimmung des Dampfdruckes verflüssigter Gase messen lassen. Damals beschrieben wir ein Sauerstoff-»Tensionsthermometer« für Messungen im Temperaturbereiche der flüssigen Luft.

Wir haben jetzt die Dampfdrucke einer Reihe von Stoffen, welche sich durch geeignete Flüchtigkeit und leichte Darstellbarkeit empfohlen, unter Zugrundelegung der auf dem Wasserstoff-Thermometer beruhenden Temperaturskala der Physikalisch-technischen Reichsanstalt möglichst sorgfältig bestimmt. Dadurch ist nun die Möglichkeit ge-

¹⁾ Stock und Nielsen, B. 39, 2066 [1906].

geben, alle Temperaturen von derjenigen der flüssigen Luft bis zu Zimmertemperatur mit Hilfe von Tensionsthermometern zu messen. Gerade dieses Temperaturgebiet kommt für das von uns in den letzten Jahren ausgearbeitete und für viele präparative Aufgaben angewendete Vakuum-Verfahren zur experimentellen Behandlung flüchtiger Stoffe¹⁾ in Betracht. Hierbei dient die Dampfdruckmessung bei bekannter Temperatur als einfachstes Mittel zur Reinheitsprüfung, Charakterisierung und Identifizierung der untersuchten Substanzen. Während sich der Dampfdruck an einem Quecksilber-Manometer und einem Vergleichsbarometer mit einfachsten Hilfsmitteln, billigen Zentimetermaßen, hinreichend genau²⁾ messen lässt, bereitete die notwendige entsprechend genaue Temperaturbestimmung bisher die größten Schwierigkeiten. Die mit den gebräuchlichen Temperaturmeß-Einrichtungen (Alkohol-, Pentan-Thermometer; Thermoelement; elektrisches Widerstandsthermometer) bei der chemisch-präparativen Laboratoriumsarbeit erreichte Genauigkeit ist, wie uns lange Erfahrung lehrte, besonders bei tiefen Temperaturen nur auf höchstens 1° zu veranschlagen. Die verschiedenen hierbei mitspielenden Gründe sollen an dieser Stelle nicht erörtert werden.

Die von uns für die Dampfdruckbestimmungen benutzten Stoffe sind: Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd (Sdp.₇₆₀ — 10.0°), Ammoniak (—33.4°), Kohlendioxyd (—78.5°), Chlorwasserstoff (—85.0°), Phosphorwasserstoff PH₃ (—87.4°), Äthylen (—103.7°), Methan (—161.4°). Ihnen schließt sich noch Sauerstoff (—183.0°) an, dessen Tensionen schon früher in ähnlicher Weise bestimmt waren³⁾. PH₃ wurde neben dem — etwa gleich flüchtigen — HCl in die Reihe aufgenommen, weil es wesentlich niedriger schmilzt (—133°) als HCl (—112°). Dieses dagegen lässt sich besonders leicht rein darstellen. Sehr wünschenswert wäre es gewesen, noch eine Substanz zu haben, die in ihrer Flüchtigkeit zwischen C₂H₄ und CH₄ steht. Leider fehlt es an einer solchen von passenden Eigenschaften⁴⁾.

¹⁾ Vgl. Stock, B. 47, 154 [1914]; 50, 989 [1917]; 51, 983 [1918]; 53, 751 [1920].

²⁾ Auf wenige Zehntel mm bei kleinen, auf halbe oder ganze mm bei größeren Tensionen. Für die Ablesung kleiner Tensionen ist ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Präzisions-Papiermaßstab zu empfehlen.

³⁾ Ann. d. Physik 43, 288 [1914]. Die ebenfalls schon vorliegenden Tensionsbestimmungen am CO₂ stimmten mit den jetzt vorgenommenen überein.

⁴⁾ Das im übrigen geeignete Monosilan (Sdp. — 112°) ist zu schwierig völlig rein darzustellen.

Der chemische Teil unserer Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, der physikalische in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt. Wir taten das Möglichste, um die Reinheit der Substanzen und die Zuverlässigkeit der Dampfdruckmessungen zu gewährleisten. Ein vornehmlich die physikalischen Dinge berücksichtigender, in der "Zeitschrift für Physik"¹⁾ veröffentlichter, gleichzeitiger Bericht, auf welchen hier verwiesen sei, bringt Einzelheiten über die Temperatur- und Druckmessung, die Konstanthaltung der Temperaturen, die Beobachtungszahlen und deren rechnerische Behandlung, sowie über die einschlägigen älteren Arbeiten. Wir ergänzen diesen Bericht hier durch nähere Angaben über die Darstellung des Untersuchungsmaterials und über die Verwendung der Tensions-Thermometrie im chemischen Laboratorium.

Die von uns für die Tensionsmessungen benutzten Gefäße waren so gestaltet, daß sie später als Tensionsthermometer dienen konnten. Abb. 1 zeigt die Form und die Maße in mm (die Doppelzahlen an

den Rohren bedeuten inneren und äußeren Durchmesser). Das eigentliche, in das Kühlbad tauchende Thermometerrohr A, in welchem sich die Füllsubstanz bei der Messung verflüssigte, war im unteren Teil nur $\frac{1}{2}$ mm stark und am Ende zu einer dünnwandigen Kugel (7 mm Durchmesser) erweitert, damit der Temperaturausgleich möglichst beschleunigt wurde. Es erhielt durch die Glasfeder B weitgehende Beweglichkeit. Die capillare Verengung C (1 mm weit) bremste die Bewegungen des Quecksilbers im Manometerrohr D, wenn die Füllsubstanz in A plötzlich kondensiert oder wieder verdampft wurde. Die kugelförmige Erweiterung E von etwa 50 ccm Inhalt (5 cm Durch-

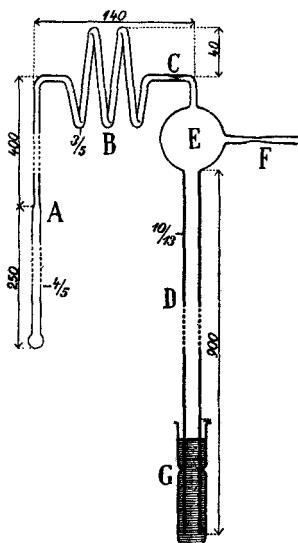


Abb. 1.

messer) vergrößerte den Fassungsraum des Apparates; ein sehr kleiner Wert des Verhältnisses Füllsubstanzmenge/Gefäßfläche würde gasförmigen Verunreinigungen, z. B. Spuren Luft, welche im Laufe der Zeit vom Glase abgegeben werden können, zu großen Einfluß auf die Messungsergebnisse einräumen. Der Apparat faßte im ganzen etwa 130 ccm. Durch das Ansatzrohr F wurde die Füllsubstanz zu-

¹⁾ Z. f. Physik 4, 226 [1921].

geführt. Das Manometerrohr D und das bei den Tensionsablesungen benutzte, neben D im selben Quecksilbergefäß stehende Vergleichs-Quecksilberbarometer waren beide 10 mm weit. Wo es sich nur um Konstruktion von Tensionsthermometern für den praktischen Gebrauch handelt, wird man der Quecksilberersparnis halber die Manometer- (und Barometer-) Rohre enger wählen können. Bei der Aufbewahrung und beim Transport der Apparate muß man darauf achten, daß nicht Luft von unten her in die Manometer eindringt. Dies ist zu befürchten, wenn das abschließende Quecksilber staubig ist (Diffusion durch eine das Manometerrohr außen und innen überziehende Staubschicht) oder wenn sich Manometerrohr und Innenwand des Abschlußgefäßes G auf längere Strecken berühren. Es empfiehlt sich darum, die bei der Aufbewahrung der Apparate benutzten reagensglas-förmigen Abschlußgefäße mit einigen kurzen, nach innen gerichteten Zapfen oder Einstülpungen zu versehen (vgl. Abb. 1, G).

Zur Füllung mit Gas wurde das durch Ausspülen mit Wasser, warmem Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch und wieder mit Wasser und durch Durchsaugen trockener filtrierter Luft gereinigte Gefäß bei F mit der zur Reindarstellung des Füllgases dienenden Vakuumapparatur¹⁾ verblasen. Das verwendete Quecksilber war durch Waschen mit verd. Salpetersäure und durch Vakuum-Destillation gereinigt. Es folgten: Evakuieren der dabei in allen Teilen erhitzten Apparatur; Kühlen des unteren Endes von A in flüssiger Luft, Kondensieren des aus der Vakuumapparatur zuströmenden Gases; Wiederverdampfen des Kondensats; erneutes Evakuieren nach einiger Zeit; Kondensieren einer neuen Menge Füllsubstanz; Abschmelzen der Verengung bei F ; Vergasen der Füllsubstanz, deren Überschuß durch D entweichen konnte. Damit war der Apparat gebrauchsfertig.

Die Darstellung der einzelnen Füllsubstanzen wird weiter unten beschrieben. Zur Reinigung kondensierten wir zunächst die — in den meisten Fällen durch Wasserstoff²⁾ verdünnten — Gase (beim CS₂, den Dampf) mittels flüssiger Luft in einem U-Rohr und unterwarfen das Kondensat in der Vakuumapparatur bei vollständigem Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit, Fett der fraktionierten Destillation oder Kondensation, bis ein in sämtlichen Fraktionen einheitliche Tension aufweisendes Präparat erhalten war. Dieses wurde durch nochmalige Fraktionierung in drei Teile zerlegt, von denen wir den ersten und letzten zur Füllung je eines Tensionsthermometers be-

¹⁾ Vergl. die eingangs in der zweiten Anmerkung angeführten Veröffentlichungen.

²⁾ Reinigung des Wasserstoffes durch Überleiten über erhitzten Platinasbest, Trocknen mit Phosphorpentoxyd und Abkühlen mit flüssiger Luft.

nutzten. Die — in allen Fällen¹⁾ festgestellte — genaue Übereinstimmung der Angaben beider Thermometer bildete einen weiteren sicheren Beweis für die Einheitlichkeit und Reinheit der Füllsubstanzen. Ob das Füllgas nach längeren Aufhebezeiten noch ganz luftfrei war, konnte man in einfachster Weise prüfen, indem man das Thermometer mit flüssiger Luft kühlte; dabei mußte der Druck auf null sinken, der Manometerstand also genau gleich dem Barometerstand werden. Nur beim CH₄, welches auch noch bei der Temperatur der flüssigen Luft merkliche Tension besitzt, versagte diese Probe. Hier kann man sich helfen, indem man die Tensionen des CH₄ und des O₂ in demselben Bade von flüssiger Luft bestimmt: sie müssen genau der gleichen Temperatur entsprechen.

Hinreichend genaue Tensionsthermometer lassen sich auch bei Vereinfachung der Subzanzdarstellung (vgl. unten) und des Füllverfahrens herstellen. Es empfiehlt sich dafür der in Abb. 2 skizzierte Apparat. Die Substanz wird in A mittels flüssiger Luft kondensiert. Man evakuier-

iert die ganze Apparatur, schließt die Hähne B und C, läßt die Substanz in A sich erwärmen, so daß ein Teil durch das 90 cm lange, in Quecksilber tauchende Rohr D entweicht, kühl den Rest wieder mit flüssiger Luft, pumpt etwa abgegebene Luftpreste ab und nimmt die Füllung des sich an B anschließenden Tensionsthermometers ähn-

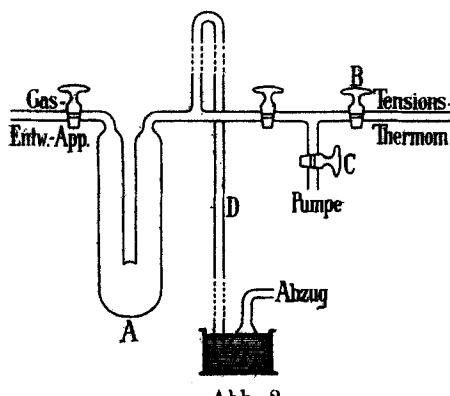


Abb. 2.

lich wie oben vor. Man kann auch ohne Hochvakuumpumpe, etwa mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe, auskommen, wenn man die Apparatur wiederholt abwechselnd auspumpt und mit dem Füllgas bis auf Atmosphärendruck füllt, bis alle Luft herausgespült ist. Verfahren und Apparatur bedürfen kaum weiterer Erläuterung.

Auch an den Tensionsthermometern selbst läßt sich mancherlei abändern. Man kann sie z. B. so gestalten, wie es früher beim O₂-Thermometer empfohlen wurde²⁾, so daß man dem Wechsel des Barometerstandes durch entsprechende Regelung der Höhe des absperren-

¹⁾ Beim C₂H₄ und CS₂ verunglückte je eines der beiden Thermometer vor Ausführung der Tensionsbestimmung.

²⁾ Abbildung: B. 39, 2066 [1906].

den Quecksilbers Rechnung trägt und die Temperatur unmittelbar an einer Teilung des Manometerrohres abliest. Oder man kann ein U-förmiges Quecksilbermanometer verwenden. Dann lassen sich auch Tensionen bestimmen, welche Atmosphärendruck übersteigen, und die Thermometer sind noch oberhalb des Siedepunktes der Füllsubstanz zu benutzen, wobei ihre Empfindlichkeit außerordentlich steigt. Wird der freie (über 80 cm lange), Schenkel des Manometers ebenfalls evakuiert und zugeschmolzen, so bedarf es bei der Tensionsmessung keiner Barometerablesung; die Tensionen entsprechen dann dem Höhenunterschiede des Quecksilbers in beiden Manometerschenkeln. U. dgl. m.

Es folgen kurze Angaben über die Darstellung und Reinigung der Füllsubstanzen; a) genaues, von uns für die grundlegenden Tensionsbestimmungen benutztes Verfahren, b) möglichst vereinfachtes Verfahren. Wir haben uns in allen Fällen überzeugt, daß die nach b) und mit der vereinfachten Apparatur hergestellten Tensionsthermometer mit den sorgfältigst hergestellten in ihren Angaben praktisch übereinstimmten.

1. Schwefelkohlenstoff: a) Reinstes käufliches Präparat, mit Quecksilber geschüttelt, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und destilliert. Weitere Behandlung, hier wie bei allen Füllsubstanzen, in der Vakuumapparatur (s. o.).

b) Gewöhnlicher ungereinigter Schwefelkohlenstoff. Hälfte abdestilliert. Rest in der vereinfachten Apparatur (Abbildung 2) zur Füllung benutzt.

2. Schwefeldioxyd: a) Durch Erwärmen von konz. Schwefelsäure mit Kupferspänen bei Gegenwart von etwas Quecksilber entwickelt, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet, zunächst bei -80° kondensiert. Von vornherein einheitlich.

b) Käufliches SO_2 ; unmittelbar mit flüssiger Luft im U-Rohr (A, Abbildung 2) kondensiert usw.

3. Ammoniak: a) Aus reinstem NH_4Cl und reinem gelöschten Kalk durch Erwärmen dargestellt, mit festem Ätznatron getrocknet, zunächst bei -80° kondensiert. Mehrere com Flüssigkeit fraktioniert destilliert (Bad: -45° ; Vorlage: -80°). Mittelfaktionen ganz einheitlich.

b) Käufliches NH_3 , in flüssiger Luft kondensiert usw.

4. Kohlendioxyd: a) Durch Erhitzen von NaHCO_3 gewonnen, mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet, in flüssiger Luft kondensiert. Ganz einheitlich.

b) Käufliches CO_2 , in flüssiger Luft kondensiert usw.

5. Chlorwasserstoff: a) Durch allmähliches Eintragen von reinstem NH_4Cl in konz. Schwefelsäure unter Durchleiten eines schwachen H_2 -Stromes¹⁾ entwickelt, mit konz. Schwefelsäure gewaschen, in flüssiger Luft kondensiert. Enthielt Spuren einer das Quecksilber etwas verschmierenden Beimengung

¹⁾ Apparatur: Stock und Kuß, B. 50, 159 [1917].

(wohl Chlor aus in der Schwefelsäure vorhandenem Stickoxyd); sonst ganz einheitlich.

b) Im Kipp'schen Apparat aus käuflichem NH_4Cl (in Stücken) und konz. Schwefelsäure dargestellt, in flüssiger Luft kondensiert usw.

6. Phosphorwasserstoff: Durch Einwerfen von Phosphoniumjodid in 30-proz. Natronlauge unter Durchleiten eines schwachen H_2 -Stromes¹⁾ gewonnen, mit 30-proz. Natronlauge im Zehnkugelrohr gewaschen, mit Calciumchlorid und Phosphorpentooxyd getrocknet, in flüssiger Luft kondensiert. Temperatur des Bades bei der Fraktionierung: -125° , der Vorlage: -130° . Von Anfang an einheitlich.

Weitere Vereinfachung kaum möglich.

7. Äthylen: a) In $160-170^\circ$ warmes Gemisch von Alkohol (25 g) und konz. Schwefelsäure (150 g) ließen wir allmählich ein Gemisch von 100 g Alkohol und 100 g konz. Schwefelsäure einfliessen; schwächer H_2 -Strom. Waschen mit konz. Schwefelsäure, verd. Natronlauge, 30-proz. Natronlauge (Zehnkugelrohr); Trocknen mit Phosphorpentooxyd; Kondensieren in flüssiger Luft. Fraktionierung bei einer Badtemperatur von -155° ; Vorlage in flüssiger Luft.

Auch hier ist höchstens das Waschen des Gases etwas zu vereinfachen.

8. Methan: Durch Eintragen von käuflichem Aluminiumcarbid (40 g) in 60° warmes Wasser dargestellt (langsamer H_2 -Strom); Apparatur wie bei 5.: gewaschen mit konz. Schwefelsäure, verd. Natronlauge, 30-proz. Natronlauge (Zehnkugelrohr); getrocknet mit Calciumchlorid und Phosphorpentooxyd; kondensiert in flüssiger Luft. Bad bei der Fraktionierung: -187° (abgestandene flüssige Luft); Vorlage: -193° (frische flüssige Luft).

Vereinfachung wieder nur hinsichtlich des Waschens möglich.

9. Sauerstoff: Die Herstellung des O_2 -Tensionsthermometers wurde früher²⁾ beschrieben. Am vorteilhaftesten ist es, den durch Erwärmen von KMnO_4 entwickelten Sauerstoff, welcher immer Flugstaub mitnimmt, zunächst mittels flüssiger Luft zu verflüssigen. Der flüssige Sauerstoff muß vor Beührung mit Luft bewahrt werden, weil er sonst Stickstoff aufnimmt, von dem er kaum wieder völlig zu befreien ist³⁾.

In den nun folgenden Tensionstafeln sind alle rechnerisch extrapolierten Drucke durch Einklammerung gekennzeichnet. Die für die Berechnung benutzte Nernstsche Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{a}{T} + 1.75 \log T - bT + c$$

(p = Tension in mm Quecksilber; T = zugehörige absolute Temperatur (Celsius-Temperatur + 273.10°); a , b , c = empirische Konstanten)

gibt alle Beobachtungen befriedigend wieder. Die Dampfdrücke (mm Quecksilber von 0°) gelten, mit Ausnahme der Tensionen des CO_2 , für die Substanzen in flüssiger Form. Sie können (außer einigen der extrapolierten Werte) als auf $1/10-2/10$ mm genau gelten.

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 S. 1124. ²⁾ Stock und Nielsen, B. 39, 2068 [1906].

³⁾ Vergl. Stock und Nielsen, B. 39, 3393 [1906].

$$1. \text{ } \mathbf{CS_1:} \log p = -1682.38 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0052980 T + 5.44895$$

°C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.
+ 25 (359.8)	13.2		+ 14 (234.0)	9.5		+ 3 145.9	6.4		- 8 87.0	4.2	
+ 24 (346.6)	12.8		+ 13 (224.5)	9.1		+ 2 189.5	6.2		- 9 82.8	4.0	
+ 23 (333.8)	12.5		+ 12 (215.4)	8.8		+ 1 133.3	6.0		- 10 78.8	3.9	
+ 22 (321.3)	12.1		+ 11 206.6	8.5	0	127.3	6.0		- 11 74.9	3.7	
+ 21 (309.2)	11.7		+ 10 198.1	8.3	- 1	121.6	5.7		- 12 71.2	3.7	
+ 20 (297.5)	11.4		+ 9 189.8	8.0	- 2 116.0	5.3		- 13 67.6	3.4		
+ 19 (286.1)	11.1		+ 8 181.8	7.7	- 3 110.7	5.1		- 14 64.2	3.3		
+ 18 (275.0)	10.7		+ 7 174.1	7.4	- 4 105.6	4.9		- 15 60.9	3.1		
+ 17 (264.3)	10.3		+ 6 166.7	7.2	- 5 100.7	4.8		- 16 57.8	3.0		
+ 16 (254.0)	10.2		+ 5 159.5	6.9	- 6 95.9	4.8		- 17 54.8	2.9		
+ 15 (243.8)	9.8		+ 4 152.6	6.7	- 7 91.4	4.4		- 18 51.9			

CS₂-Tensionsthermometer sollen wegen der Lichtempfindlichkeit des CS₂ bei Lichtabschluß aufgehoben werden. Allerdings beeinflußt die Lichtzersetzung die Tensionen des CS₂ nur wenig. Ein Thermometer, welches monatelang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war, zeigte trotz starker Gelb- und Braunfärbung des CS₂, noch ganz unveränderte Dampfdrucke.

$$2. \text{ SO}_2: \log p = -1561.36 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0061757 T + 6.20476.$$

°C	mm	Diff.	C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.
-10 (759.8)	33.2		-22	432.1	20.9	-34	229.7	12.6	-46	112.3	6.9
-11 (726.6)	32.0		-23	411.2	20.3	-35	217.1	12.0	-47	105.4	6.6
-12 694.6			-24	389.0		-36	205.1		-48	98.8	
-13 663.7	30.9		-25	371.3	19.6	-37	193.6	11.5	-49	92.6	6.2
-14 633.9	29.8		-26	352.6	18.7	-38	182.6	11.0	-50	86.7	5.9
-15 605.3	28.6		-27	334.7	17.9	-39	172.2	10.4	-51	81.2	5.5
-16 577.7	27.6		-28	317.7	17.0	-40	162.3	9.9	-52	75.9	5.3
-17 551.0	26.7		-29	301.4	16.3	-41	152.9	9.4	-53	70.9	5.0
-18 525.3	25.7		-30	285.8	15.6	-42	143.9	9.0	-54	66.3	4.6
-19 500.6	24.7		-31	270.8	15.0	-43	135.4	8.5	-55	61.8	4.5
-20 476.7	23.9		-32	256.5	14.3	-44	127.3	8.1	-56	57.7	4.1
-21 453.9	22.8		-33	242.8	13.7	-45	119.6	7.7	-57	53.7	4.0
	21.8				13.1			7.3			

$$3. \text{ NH}_3: \log p = -1393.60 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0057034 T + 5.89654.$$

°C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.	°C	mm	Diff.
-33 (773.7)	37.7		-45	409.7	22.5	-57	199.9	12.4	-69	88.4	6.2
-34 (736.0)	36.4		-46	387.2	21.5	-58	187.5	11.7	-70 (82.2)	5.9	
-35 69.6			-47	365.7	20.5	-59	175.8		-71 (76.3)	5.5	
-36 661.6	35.0		-48	345.2	19.5	-60	164.7	11.1	-72 (70.8)	5.2	
-37 631.0	33.6		-49	325.7	18.6	-61	154.2	10.5	-73 (65.6)	5.2	
-38 598.9	32.1		-50	307.1	17.7	-62	144.2	10.0	-74 (60.7)	4.9	
-39 568.2	30.7		-51	289.4	16.9	-63	134.8	9.4	-75 (56.2)	4.5	
-40 538.7	29.5		-52	272.5	16.0	-64	125.9	8.9	-76 (52.0)	4.2	
-41 510.5	28.2		-53	256.5	15.0	-65	117.5	8.4	-77 (48.0)	4.0	
-42 483.5	27.0		-54	241.3	15.2	-66	109.5				
-43 457.7	25.8		-55	226.8	14.5	-67	102.0	7.5			
-44 433.2	24.5		-56	213.0	13.8	-68	95.0	7.0			
	23.5				13.1			6.6			

$$4. \text{ CO}_2: \log p = -1279.11 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0020757 T + 5.85242.$$

${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.
- 77 (860.0)	67.1		- 86	401.6	34.2	- 95	173.7	16.3	- 104	68.4	7.1
- 78 792.9	62.4		- 87	367.4	31.6	- 96	157.4	14.9	- 105	61.3	6.5
- 79 730.5	57.9		- 88	335.8	29.3	- 97	142.5	13.7	- 106	54.8	5.8
- 80 672.6	53.9		- 89	306.5	27.1	- 98	128.8	12.5	- 107	49.0	5.3
- 81 618.7	50.3		- 90	279.4	24.9	- 99	116.3	11.4	- 108	43.7	4.8
- 82 568.4	46.7		- 91	254.5	22.8	- 100	104.9	10.4	- 109	38.9	4.3
- 83 521.7	43.1		- 92	231.7	21.0	- 101	94.5	9.5	- 110 (34.6)		
- 84 478.6	39.9		- 93	210.7	19.3	- 102	85.0	8.7			
- 85 438.7	37.1		- 94	191.4	17.7	- 103	76.3	7.9			

Hier beziehen sich die Dampfdrucke auf die feste Form. Dadurch werden die Vorzüge, welche das CO_2 -Tensionsthermometer wegen der besonders leichten Gewinnung des Füllstoffes besitzt, etwas verringert. Über festen Stoffen stellt sich infolge des langsameren Temperaturausgleiches die der Außentemperatur entsprechende Tension — besonders bei steigenden Temperaturen — langsamer ein als bei flüssigen¹⁾. Gerade dieses Thermometer ist daher nur mit Vorsicht zu verwenden. Es liefert übrigens ausgezeichnete Ergebnisse, wenn man das CO_2 in ganz dünner Schicht kondensiert.

$$5. \text{ HCl}: \log p = -905.53 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0050077 T + 4.65739.$$

${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.									
- 85 761.2	42.2		- 92 503.4	30.4		- 99 320.3	21.0		- 106 195.6	13.9	
- 86 719.0	40.3		- 93 473.0	28.9		- 100 299.3	19.8		- 107 181.7	13.2	
- 87 678.7	38.4		- 94 444.1	27.4		- 101 279.5	18.7		- 108 168.5	12.3	
- 88 640.3	36.7		- 95 416.7	26.0		- 102 260.8	17.8		- 109 (156.2)	11.5	
- 89 603.6	35.1		- 96 390.7	24.7		- 103 243.0	16.8		- 110 (144.7)	10.8	
- 90 568.5	33.3		- 97 366.0	23.5		- 104 226.2	15.8		- 111 (133.9)		
- 91 535.2	31.8		- 98 342.5	22.2		- 105 210.4	14.8				

Bei diesem leicht herstellbaren Thermometer ist der Anwendungsbereich leider durch den hohen Schmelzpunkt des HCl (-112°) eingeschränkt. In dieser Hinsicht eignet sich PH_3 besser als Füllsubstanz.

$$6. \text{ PH}_3: \log p = -845.57 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0061931 T + 4.61480.$$

${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.
- 87 (777.2)	39.9		- 99 400.1	23.5		- 111 182.6	12.5		- 123 72.7	5.9	
- 88 (737.3)	37.8		- 100 376.6	22.4		- 112 170.1	11.8		- 124 66.8	5.5	
- 89 (699.5)	36.0		- 101 354.2	21.4		- 113 158.3	11.1		- 125 61.3	5.1	
- 90 663.5	34.4		- 102 332.8	20.4		- 114 147.2	10.5		- 126 56.2	4.7	
- 91 629.1	33.0		- 103 312.4	19.4		- 115 136.7	9.9		- 127 51.5	4.4	
- 92 596.1	31.6		- 104 293.0	18.4		- 116 126.8	9.3		- 128 47.1	4.1	
- 93 564.5	30.3		- 105 274.6	17.5		- 117 117.5	8.7		- 129 43.0	3.8	
- 94 534.2	29.1		- 106 257.1	16.6		- 118 108.8	8.2		- 130 39.2	3.5	
- 95 505.1	27.9		- 107 240.5	15.7		- 119 100.6	7.7		- 131 35.7	3.3	
- 96 477.2	26.8		- 108 224.8	14.9		- 120 92.9	7.2		- 132 32.4	3.1	
- 97 450.4	25.7		- 109 209.9	14.1		- 121 85.7	6.7		- 133 (29.3)		
- 98 424.7	24.6		- 110 195.8	13.2		- 122 79.0	6.3				

¹⁾ Vergl. B. 53, 751 [1920].

$$7. \text{ C}_2\text{H}_4: \log p = -834.13 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0083753 T + 5.32340$$

${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.
— 103 (792.0)	44.5		— 115	371.9	24.9	— 127	151.2	12.1	— 139	50.4	4.8
— 104 (747.5)	42.4		— 116	347.0	23.5	— 128	139.1	11.3	— 140	45.6	4.4
— 105 (705.1)	40.6		— 117	323.5	22.2	— 129	127.8	10.6	— 141	41.2	4.1
— 106 (664.5)	38.9		— 118	301.3	21.0	— 130	117.2	9.9	— 142 (37.1)	3.8	
— 107 (625.6)	37.2		— 119	280.3	21.0	— 131	107.3	9.2	— 143 (33.3)	3.4	
— 108 (588.4)	35.6		— 120	260.5	19.8	— 132	98.1	8.5	— 144 (29.9)	3.2	
— 109 (552.8)	34.0		— 121	241.9	18.6	— 133	89.6	7.9	— 145 (26.7)	2.8	
— 110 518.8	32.5		— 122	224.4	17.5	— 134	81.7	7.3	— 146 (23.9)	2.6	
— 111 486.3	30.9		— 123	207.9	16.5	— 135	74.4	6.7	— 147 (21.3)	2.3	
— 112 455.4	29.4		— 124	192.4	14.6	— 136	67.7	6.2	— 148 (19.0)	3.1	
— 113 426.0	27.8		— 125	177.8	14.6	— 137	61.5	5.8	— 149 (16.9)	2.0	
— 114 398.2	26.3		— 126	164.1	13.7	— 138	55.7	5.3	— 150 (14.9)		
					12.9						

$$8. \text{ CH}_4: \log p = -472.47 \frac{1}{T} + 1.75 \log T - 0.0096351 T + 4.60175.$$

${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.
— 150 (1720)	107		— 159 (916)	68		— 168	427.2	38.4	— 177	169.6	
— 151 (1613)	103		— 160 (848)	65		— 169	388.8	35.6	— 178	151.1	18.5
— 152 (1510)	98		— 161 (782)	65		— 170	353.2	32.8	— 179	134.4	16.7
— 153 (1412)	94		— 162 (722.4)	61		— 171	320.4	30.4	— 180	118.9	15.5
— 154 (1318)	89		— 163	663.8	58.6	— 172	290.0	28.0	— 181	105.1	13.8
— 155 (1229)	84		— 164	609.6	54.2	— 173	262.0	25.9	— 182	(92.6)	12.5
— 156 (1145)	81		— 165	559.3	50.3	— 174	236.1	24.0			
— 157 (1064)	76		— 166	512.2	44.0	— 175	212.1	22.1			
— 158 (988)	72		— 167	468.2	41.0	— 176	190.0	20.4			

9. O_2 :

${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	Diff.	${}^{\circ}\text{C}$	mm	
— 179 1133	104		— 181	932.3	89.3	— 183	760.6	76.0	— 185	614.8	
— 180 1029	97		— 182	843.0	82.4	— 184	684.6	69.8			

Im Besitze dieser Tensionstafeln kann man nun mit größter Leichtigkeit alle Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und -185° auf $1/10^{\circ}$ genau mittels der Tensionsthermometer bestimmen. Die Tensionsthermometrie eignet sich besonders gut für das chemische Laboratorium. Der Chemiker kann sich Tensionsthermometer von vollendetem Genauigkeit nach den obigen Angaben mit den ihm vertrauten und überall zu Gebote stehenden Mitteln selbst herstellen. Die Thermometer haben gegenüber Metallinstrumenten (Galvanometern) den Vorzug, auch durch die schlechteste Laboratoriumsluft nicht angegriffen zu werden; sie sind, besonders in der Nähe der Siedepunkte der Füllsubstanzen, außerordentlich empfindlich; sie stellen sich infolge ihrer geringen Wärmekapazität sehr schnell ein, zeigen keine thermische Nachwirkung wie die Flüssigkeitsthermometer usw. Ihre Angaben sind unter allen Umständen zuverlässig, sofern nicht Luft in den Gasraum eingedrungen ist. Letzteres ist aber sofort daran zu er-

kennen, daß die Tension der Füllsubstanz beim Abkühlen mit flüssiger Luft nicht null wird (CH_4 ausgenommen; s. oben).

Für unser Vakuum-Verfahren und die dabei erforderlichen Tensionsbestimmungen ist die Tensionsthermometrie eine ideale Art der Temperaturmessung, weil letzterer und der beobachteten Erscheinung derselbe Vorgang zugrunde liegt. Befinden sich das Tensionsthermometer und das Gefäß mit der Substanz, deren Dampfdruck bestimmt werden soll, dicht nebeneinander, so machen auch Ungleichmäßigkeiten in der Temperatur des Kühlbades wenig aus.

Bei der Benutzung eines Tensionsthermometers ist zu beachten, daß die Angaben des Instrumentes natürlich immer der Temperatur der kältesten Stelle entsprechen.

Die Tensionsthermometer erleichtern auch die Eichung anderer Instrumente zur Messung niedriger Temperaturen ganz wesentlich.

Berichtigung.

Jahrg. 53, Heft 10, S. 2000, Anm. 1 lies: »B. 50, 817 [1917]«
statt: »B. 50, 518 [1917]«.
