

# EINIGE THERMISCHE EIGENSCHAFTEN VON EIS UND WASSERDAMPF

VON JONAS EKMAN FJELDSTAD

(Eingeliefert am 5. Februar 1925)

1. **Einleitung.** Die thermischen Konstanten für Eis, Wasser und Wasserdampf sind zum Teil noch nicht genügend bekannt. Besonders gilt dies für Eis. Dies hat wohl seine Ursache darin, daß die kalorimetrischen Messungen bei niedrigen Temperaturen mit großen Schwierigkeiten verbunden sind. So finden sich meines Wissens keine experimentell bestimmten Werte für die Sublimationswärme des Eises für niedrigere Temperaturen als  $0^\circ$ . Diese Größe kommt z. B. in mehreren Formeln in der Meteorologie vor, und eine genauere Kenntnis ihres Wertes ist darum von Bedeutung.

Gewöhnlich hat man die Sublimationswärme des Eises der Summe der Schmelzwärme des Eises und der Verdampfungswärme des Wassers gleich gesetzt. Dies ist auch bei  $0^\circ$  richtig, bei niedrigeren Temperaturen gilt das jedoch nicht genau, weil der Dampfdruck über Eis niedriger als über Wasser ist. Überdies hat man damit gerechnet, daß die Temperaturabhängigkeit der Sublimationswärme dieselbe wie die der Verdampfungswärme des Wassers sei. So hat Heinrich Hertz,<sup>1</sup> Otto Neuhof<sup>2</sup> und Bigelow<sup>3</sup> die Sublimationswärme  $L = 686,5 - 0,708 t$  gesetzt.

In einer Arbeit über adiabatische Zustandsänderungen in feuchter Luft, die mich in der letzten Zeit beschäftigt hat, brauchte ich den wahrscheinlichsten Wert für die Sublimationswärme des Eises, und ich stellte darum einige theoretische Betrachtungen an; ihre Resultate sollen hier veröffentlicht werden, da ich sie in der erwähnten Arbeit anwenden werde.

Bei meinen Untersuchungen habe ich eine Relation gefunden, die einen Zusammenhang zwischen der inneren Verdampfungswärme und der spezifischen Wärme des Wasserdampfes und des Wassers gibt. Dann wurde versucht, die gefundene Gleichung für die Berechnung von  $c_v$ , der spezifischen Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Volumen, zu verwenden.

Da eine analoge Gleichung für Eis gilt, habe ich diese benutzt, um die Sublimationswärme des Eises zu bestimmen. Um die Wahrscheinlichkeit der gefundenen Formel zu prüfen, wurde mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung eine Dampfspannungsformel hergeleitet, die dann mit den gemessenen Werten verglichen wurde.

2. **Herleitung der thermodynamischen Formel.** Es sei in dem  $p$ - $v$ -Diagramm ABCDEFG die Grenzkurve des gesättigten Dampfes, BEHK und AFL seien zwei Isother-

<sup>1</sup> H. Hertz: Graphische Methoden zur Bestimmung der adiabatischen Zustandsänderungen feuchter Luft. Met. Zeitschr. 1884, S. 421—431.

<sup>2</sup> O. Neuhof: Adiabatische Zustandsänderungen in feuchter Luft. Abh. des K. Pr. Met. Inst. Bd. 1, No. 6.

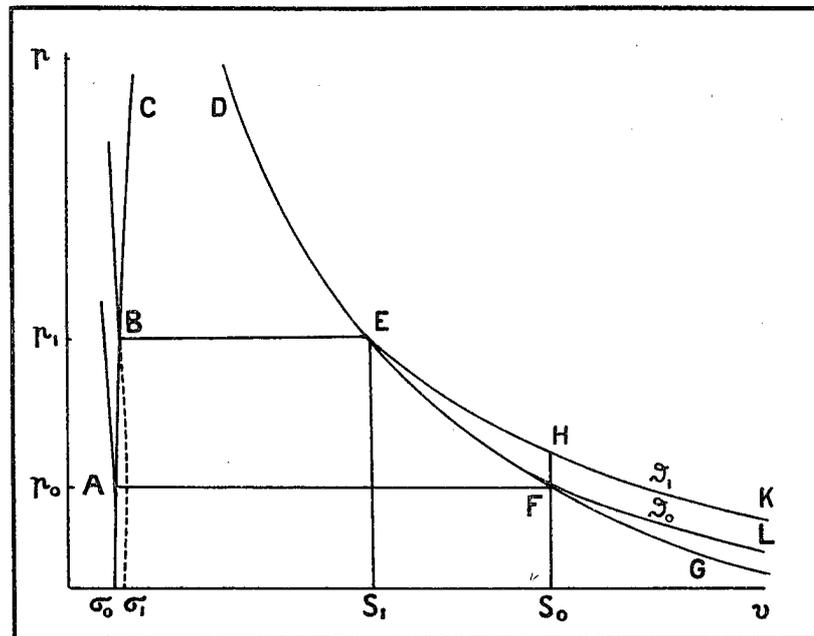
<sup>3</sup> Bigelow: Rep. on the Int. Cloud obs. S. 493.

men, den Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$  entsprechend. Die entsprechenden spezifischen Volumina des gesättigten Wasserdampfes und des Wassers seien  $s_1$  und  $s_0$  bzw.  $\sigma_1$  und  $\sigma_0$ .

Ich lasse nunmehr 1 g. Wasser folgenden Kreisprozeß durchlaufen (ABEHFA):

1. Das Wasser wird, indem es der linken Grenzkurve folgt, von  $\vartheta_0$  bis  $\vartheta_1$  erhitzt. Wenn  $c$  die spezifische Wärme des Wassers bezeichnet, so wird die zugeführte Wärmemenge:

$$\int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} cd\vartheta.$$



2. Das Wasser wird bei der konstanten Temperatur  $\vartheta_1$  in Dampf überführt. Die zugeführte Wärmemenge ist die latente Verdampfungswärme bei der Temperatur  $\vartheta_1$  und sei mit  $r_1$  bezeichnet.

3. Der Dampf dehnt sich bei konstanter Temperatur von  $s_1$  bis  $s_0$  aus, und nimmt dadurch eine Wärmemenge  $Q'$  auf.

4. Der Dampf wird bei konstantem Volumen bis zur Sättigung abgekühlt, und gibt die Wärmemenge

$$\int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} c_v d\vartheta \text{ ab.}$$

5. Der Dampf wird bei der konstanten Temperatur  $\vartheta_0$  wieder zu Wasser kondensiert und gibt die Wärmemenge  $r_0$  ab.

Die ganze zugeführte Wärmemenge  $Q$  wird dann:

$$Q = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} cd\vartheta + r_1 + Q' - \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} c_v d\vartheta - r_0.$$

Die äußere Arbeit  $W$  ist:

$$W = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} p \cdot \frac{d\sigma}{d\vartheta} d\vartheta + p_1 (s_1 - \sigma_1) + \int_{s_1}^{s_0} p dv - p_0 (s_0 - \sigma_0),$$

wegen der Kleinheit von  $\frac{d\sigma}{d\vartheta}$ , kann das erste Glied gewöhnlich vernachlässigt werden.

Bezeichnet  $J = \frac{1}{A} = 4,189 \cdot 10^7$  Erg/cal. das mechanische Wärmeäquivalent, so gibt der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie  $Q = AW$ , oder:

$$r_1 - r_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} (c - c_v) d\vartheta - Ap_1 (s_1 - \sigma_1) + Ap_0 (s_0 - \sigma_0) = - (Q - A \int_{s_1}^{s_0} p dv). \quad (\text{I})$$

Bei der isothermen Ausdehnung gilt die Wärmeleichung

$$dQ = A \cdot \vartheta \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v dv.$$

Es ist darum:

$$Q - A \int_{s_1}^{s_0} p dv = A \int_{s_1}^{s_0} \left[ \vartheta \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p \right] dv.$$

Wenn  $U_{v, \vartheta}$  die innere Energie des Dampfes bei dem Volumen  $v$  und der Temperatur  $\vartheta$  bezeichnet, so ist:

$$\vartheta \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_\vartheta,$$

und somit:

$$Q - A \int_{s_1}^{s_0} p dv = A (U_{s_0, \vartheta_1} - U_{s_1, \vartheta_1}).$$

Trägt man dies in (I) ein, erhält man:

$$r_1 - r_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} (c - c_v) d\vartheta - Ap_1 (s_1 - \sigma_1) + Ap_0 (s_0 - \sigma_0) = A (U_{s_1} - U_{s_0})_{\vartheta_1} \quad (\text{II})$$

oder wenn man sich erinnert, daß

$$r - Ap(s - \sigma) = \varrho$$

die innere Verdampfungswärme ist:

$$q_1 - q_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} (c - c_v) d\vartheta = A (U_{s_1} - U_{s_0})\vartheta_1. \quad (\text{II}')$$

Die rechte Seite der Gleichung fällt bei gültigem Gasgesetze fort.

3. **Andere Herleitung der Gleichung.** Die Relation, die ich im vorangehenden Abschnitt aufgestellt habe, kann auch auf eine andere Weise erhalten werden.

Nach Clausius ist die innere Energie des gesättigten Wasserdampfes:

$$U = U_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \left( C - p \cdot \frac{d\sigma}{d\vartheta} \right) d\vartheta + J \cdot \varrho, \quad (\text{III})$$

oder im Wärmemaß:

$$A U = A U_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \left( c - Ap \cdot \frac{d\sigma}{d\vartheta} \right) d\vartheta + \varrho.$$

Man kann jetzt die Differenz bilden:

$$A (U_{s_1, \vartheta_1} - U_{s_0, \vartheta_0}) = \varrho_1 - \varrho_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \left( c - Ap \cdot \frac{d\sigma}{d\vartheta} \right) d\vartheta.$$

Es ist jedoch:

$$A U_{s_0, \vartheta_0} + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} c_v d\vartheta = A U_{s_0, \vartheta_1}.$$

Addiert man dies zu der vorangehenden Gleichung, so erhält man:

$$A (U_{s_1, \vartheta_1} - U_{s_0, \vartheta_1}) = \varrho_1 - \varrho_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} (c - c_v) d\vartheta - A \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} p \cdot \frac{d\sigma}{d\vartheta} d\vartheta,$$

oder wenn man das letzte Glied vernachlässigt:

$$\varrho_1 - \varrho + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} (c - c_v) d\vartheta = A (U_{s_1} - U_{s_0})\vartheta_1, \quad (\text{III}')$$

wie wir schon früher gefunden haben.

4. Berechnung von  $C_v$ .

Die Formel

$$\int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} c_v d\vartheta = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} c d\vartheta - (q_0 - q_1) + A (U_{s_0} - U_{s_1})_{\vartheta_1}$$

kann dazu benutzt werden, die spezifische Wärme des Wasserdampfes zu berechnen. Setzt man  $\vartheta_0 = 273$  und  $\vartheta_1 = 373$ , so erhält man für die mittlere spezifische Wärme zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$ :

$$c_v = \frac{1}{100} \int_0^{100} c dt - \frac{q_0 - q_{100}}{100} + \frac{A}{100} (U_{s_0} - U_{s_{100}})_{100}.$$

Es ist 
$$q = r - Ap(s - \sigma),$$

und mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung:

$$r + A\vartheta \frac{dp}{d\vartheta} (s - \sigma), \quad (\text{IV})$$

erhält man:

$$q = r \left( 1 - \frac{p}{\vartheta \frac{dp}{d\vartheta}} \right), \quad (\text{V})$$

$p$  und  $\frac{dp}{d\vartheta}$  kann man aus der Dampfdrucktabelle berechnen.

Um das Korrektionsglied

$$A (U_{s_0} - U_{s_1})_{\vartheta_1}$$

zu finden, muß man eine Zustandsgleichung für Wasserdampf haben.

Die Gleichung von Van der Waals lautet:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R\vartheta, \quad (\text{VI})$$

$a$  und  $b$  sind Konstanten und können aus den kritischen Daten berechnet werden. Es ist:

$$p_k = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}, \quad \vartheta_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}, \quad v_k = 3b,$$

und daraus erhält man umgekehrt:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 \vartheta_k^2}{p_k}.$$

Die Volumenkorrektion  $b$  kann bei dem sehr großen Volumen vernachlässigt werden.

Aus der Gleichung findet man jetzt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v &= \frac{R}{v-b} \\ \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p &= \frac{a}{v^2}, \end{aligned}$$

und somit:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta &= \frac{a}{v^2}, \\ A(U_{s_0} - U_{s_1})_{\vartheta_1} &= Aa \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_0}\right). \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

Man findet  $Aa = 440$ , und

$$Aa \cdot \left(\frac{1}{s_{100}} - \frac{1}{s_0}\right) = 0,26.$$

Batteli<sup>1</sup> hat die Claussius'sche Zustandsgleichung für die Auswertung seiner Messungen in der Form:

$$p = \frac{R\vartheta}{v-\alpha} - \frac{m\vartheta^{-\mu} - n\vartheta^{\nu}}{(v+\beta)^2} \quad (\text{VIII})$$

zu Grunde gelegt.

Das Korrektionsglied wird nach dieser Gleichung:

$$A \left[ m(1+\mu)\vartheta^{-\mu} - n(1-\nu)\vartheta^{\nu} \right] \left[ \frac{1}{s_1+\beta} - \frac{1}{s_0+\beta} \right]. \quad (\text{IX})$$

Mit Hilfe der Battelischen Werte berechnet man bei  $t = 100^\circ$ :

$$A \left[ m(1+\mu)\vartheta^{-\mu} - n(1-\nu)\vartheta^{\nu} \right] = 646,9$$

und

$$A(U_{s_0} - U_{s_{100}})_{100} = 0,38$$

R. Linde<sup>2</sup> leitet nach den Messungen von Knoblauch, Linde und Klebe<sup>3</sup> folgende Zustandsgleichung ab:

$$pv = B\vartheta - \left[ C \left(\frac{373}{\vartheta}\right)^2 - D \right] \frac{1}{v}.$$

Wenn  $p$  in  $\text{kg}/\text{m}^2$  und  $v$  in  $\text{m}^3/\text{kg}$ . gemessen wird, so ist

$$B = 42,10, \quad C = 500 \text{ und } D = 50.$$

Nach dieser Gleichung berechnet man das Korrektionsglied:

$$A(U_{s_0} - U_{s_1})_{\vartheta_1} = A \left[ 3C \left(\frac{373}{\vartheta}\right)^2 - D \right] \cdot \left[ \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_0} \right]. \quad (\text{X})$$

<sup>1</sup> Winkelmanns Handbuch der Physik III, S. 1119.

<sup>2</sup> R. Linde: Mitt. über Forschungsarb. Ver. d. Ing. Heft 21, 1905.

<sup>3</sup> Ibid.

Und im vorliegenden Falle findet man:

$$A (U_{S_0} - U_{S_{100}})_{100} = 2,01.$$

Die Verdampfungswärme des Wassers ist nach Griffiths<sup>1</sup>  $r = 596,73 - 0,601 t$ . Nach Henning hat man:  $r_{100} = 538,7$  und  $r_0 = 595,4$ . Benutzt man zuerst den Wert von Griffiths, so erhält man:

$$\begin{aligned} \varrho_0 &= 596,7 - 30,2 = 568,5 \\ \varrho_{100} &= 536,6 - 40,3 = 496,3 \\ \varrho_0 - \varrho_{100} &= 70,2. \end{aligned}$$

Es ist

$$c = 1,002$$

$$\frac{\varrho_0 - \varrho_{100}}{100} = 0,702$$

$$c - \frac{\varrho_0 - \varrho_{100}}{100} = 0,30.$$

Je nachdem man das Korrektionsglied nach Van der Waals, Batteli oder Linde ansetzt, findet man:

$$\begin{aligned} c_{v_I} &= 0,30 + 0,003 = 0,303 \\ c_{v_{II}} &= 0,30 + 0,004 = 0,304 \\ c_{v_{III}} &= 0,30 + 0,02 = 0,32. \end{aligned}$$

Diese Werte sind wohl zu klein.

Nach Henning findet man:

$$\begin{aligned} \varrho_0 &= 595,4 - 30,17 = 565,23 \\ \varrho_{100} &= 538,7 - 40,47 = 498,23 \\ \varrho_0 - \varrho_{100} &= 67,0 \end{aligned}$$

und:

$$\begin{aligned} c_{v_I} &= 1,002 - 0,67 + 0,003 = 0,335 \\ c_{v_{II}} &= 1,002 - 0,67 + 0,004 = 0,336 \\ c_{v_{III}} &= 1,002 - 0,67 + 0,02 = 0,352. \end{aligned}$$

5. **Sublimationswärme des Eises.** Wir können jetzt einen Versuch machen, die Sublimationswärme des Eises zu berechnen.

Bei dem sehr großen Volumen kann in der Gleichung

$$\varrho_1 - \varrho_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} (c - c_v) d\vartheta = A (U_{S_1} - U_{S_0})_{\vartheta_1}$$

das Korrektionsglied vernachlässigt werden, und man erhält dann:

$$\varrho = \varrho_0 - (c - c_v) t. \quad (\text{XI})$$

Diese Gleichung gilt nun auch für die innere Verdampfungswärme des Eises, man hat dann nur  $\varrho$  durch  $\lambda$ , die innere Verdampfungswärme des Eises, und  $c$  durch  $c_1$ ,

<sup>1</sup> Winkelmanns Handbuch der Physik III, S. 1091.

die spezifische Wärme des Eises zu ersetzen. Für die Sublimationswärme  $L$  findet man dann nach (V) die Gleichung:

$$L = \frac{\lambda}{1 - \frac{p}{\vartheta} \frac{dp}{d\vartheta}} = \frac{\lambda_0 - (c_1 - c_v) t}{1 - \frac{p}{\vartheta} \frac{dp}{d\vartheta}}. \quad (\text{XII})$$

Die spezifische Wärme des Eises ist nach Person  $c_1 = 0,50$ . Nimmt man  $c_v = 0,34$ , wird  $c - c_v = 0,16$ . Es wird dann:

$$L = \frac{\lambda_0 - 0,16 t}{1 - \frac{p}{\vartheta} \frac{dp}{d\vartheta}}.$$

Setzt man jetzt  $t = 0$ , wird

$$\lambda_0 = L_0 \left( 1 - \frac{p}{\vartheta} \frac{dp}{d\vartheta} \right) = 676,7 \cdot 0,955 = 646,2,$$

und

$$L = \frac{646,2 - 0,16 t}{1 - \frac{p}{\vartheta} \frac{dp}{d\vartheta}}. \quad (\text{XIII})$$

Berechnet man jetzt z. B.  $L_{-30}$ , so findet man:

$$L_{-30} = \frac{651}{1 - 0,03935} = 677,66,$$

$$L_{-30} - L_0 = 0,96.$$

Setzt man nunmehr nach diesen Zahlen  $L = 676,7 - 0,032 t$ , so kann man eine Dampfspannungsformel erhalten. Es ist

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{L}{\vartheta (L - \lambda)},$$

oder in Zahlenwerten ausgedrückt ist

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{676,7 - 0,032 t}{(273 + t)(30,5 + 0,128 t)}.$$

Integriert man, so findet man:

$$\log \frac{p}{p_0} = 153,98 \log \frac{t + 238,28}{238,28} - 154,23 \log \frac{\vartheta}{\vartheta_0},$$

oder:

$$\log p = 10,36559 - 153,98 \log \frac{\vartheta}{\vartheta - 34,72} - 0,25 \log \vartheta. \quad (\text{XIV})$$

Diese Formel stimmt sehr genau mit den Messungen von Scheel und Heuse<sup>1</sup> überein.

<sup>1</sup> Scheel und Heuse: Ann. der Physik 1909, 29, S. 734.

Temp. ....	—3	—8	—10	—12	—20	—30	—40	—60
Formel .....	3,577	2,339	1,946	1,644	0,783	0,288	0,096	0,0077
S & H .....	3,575	2,337	1,963	1,644	0,784	0,288	0,096	0,0073

In der ausgeführten Berechnung habe ich Werte von  $\frac{dp}{d\vartheta}$  verwendet, die aus den Messungen von Scheel und Heuse berechnet sind.

In Landolt-Börnsteins Tabellenwerk (1912) findet sich eine Neuberechnung dieser Messungen, die etwas andere Werte von  $\frac{dp}{d\vartheta}$  gibt. Ich werde darum die Berechnung nochmals durchführen und zwar unter etwas geänderten Annahmen.

Setzt man nach Dietrici  $r_0 = 594,8$  und darum  $L_0 = 674,8$  und weiter

$$\begin{aligned} c_1 \text{ nach Regnault} &= 0,463 \\ c_v &= 0,336 \\ \frac{c_1}{c - c_v} &= 0,127, \end{aligned}$$

so erhält man:

$$\begin{aligned} \lambda_0 - \lambda &= 0,127 t \\ \lambda_0 &= 674,8 (1 - 0,0446) = 644,7. \end{aligned}$$

Berechnet man nunmehr  $L_{-30}$ , so findet man:

$$L_{-30} = \frac{644,7 + 3,81}{1 - 0,038965} = 674,8,$$

und somit  $L = \text{konst.}$

Leitet man jetzt die Dampfspannungsformel ab, so findet man:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{p_0} = \frac{674,8}{\vartheta (30,1 + 0,127 t)},$$

oder integriert:

$$\begin{aligned} \log \frac{p}{p_0} &= 147,6 \left[ \log \frac{237 + t}{237} - \log \frac{\vartheta}{273} \right], & \text{(XV)} \\ \log p &= 9,72547 - 147,6 \log \frac{\vartheta}{\vartheta - 36}. \end{aligned}$$

Folgende Zahlentabelle gibt einen Vergleich zwischen den Werten, die nach der Formel berechnet sind, und denen aus Landolt-Börnstein (1912).

Temp. ....	0	—3	—5	—10	—12	—20	—30	—40	—50	—60
Formel .....	4,579	3,568	3,012	1,947	1,626	0,770	0,280	0,093	0,028	0,0072
L — B .....	4,579	3,566	3,009	1,947	1,627	0,770	0,280	0,094	0,029	0,008
(F)—(L—B) .	0,000	2	3	0	—1	0	0	—1	—1	—1

Die Berechnungen, die ich soeben ausgeführt habe, zeigen, daß die Sublimationswärme des Eises sehr wenig von der Temperatur abhängig sein kann. Eine Entscheidung über ihren absoluten Wert ist jedoch schwierig.

Es ist indes

$$L - \lambda = Ap(s - \sigma) = \frac{Lp}{\vartheta \frac{dp}{d\vartheta}}.$$

Der Wert von  $Ap(s - \sigma)$  muß bei  $0^\circ$  für Eis und Wasser derselbe sein. Dieser Wert ist jedenfalls nicht grösser als 30,1. Bildet man darum den Quotienten.

$$\left( \frac{\vartheta \frac{dp}{d\vartheta}}{p} \right)_0 = \left( \frac{L}{L - \lambda} \right)_0 = \frac{L_0}{Ap_0(s_0 - \sigma_0)},$$

so darf der Nenner nicht größer als 30,1 sein. Eine Dampfspannungsformel über Eis muß dieser Bedingung Rechnung tragen. Bei der ersten Formel ist nun dies nicht der Fall, bei der zweiten dagegen sieht man, daß dieser Quotient  $\frac{674,8}{30,1}$  ist. Der letzte Wert muß darum als der wahrscheinlichere gelten.

**6. Vergleich mit anderen Dampfspannungsformeln.** Die Dampfspannungen lassen sich sehr genau beobachten, und die Dampfspannungsformeln können darum mit Vorteil benutzt werden, um die Zuverlässigkeit der Größen zu beurteilen, aus denen sie hergeleitet sind.

Der Ausgangspunkt aller theoretisch abgeleiteten Dampfspannungsgleichungen bietet die Gleichung von Clapeyron:

$$r = A \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} (s - \sigma).$$

Setzt man für  $r$  einen Ausdruck  $r = a + bt$  und  $p(s - \sigma) = R\vartheta$ , so erhält man die Rankine—Duprèz'sche Formel:

$$\log p = A - \frac{B}{\vartheta} - C \log \vartheta.$$

Diese Formel kann nach Scheel und Heuse<sup>1</sup> ihre Messungsergebnisse nicht darstellen. M. Thiesen<sup>2</sup> hatte eine Dampfspannungsformel für Eis aufgestellt, unter der Annahme, daß  $L = \text{konst}$ ,  $p(s - \sigma) = R\vartheta$  sei. Diese Formel lautet:

$$\log \frac{p}{p_0} = C \cdot \frac{t}{\vartheta}.$$

Es zeigte sich, daß diese Formel zu ungenau war, und er mußte vielmehr für  $C$  eine von der Temperatur abhängige Größe nehmen. Diese Formel wird, wenn man die Zahlen in Landolt—Börnstein (1912) zugrunde legt:

$$\log \frac{p}{p_0} = 9.722(1 - 0.00037t) \cdot \frac{t}{\vartheta}.$$

<sup>1</sup> Scheel und Heuse. L. c. S. 733.

<sup>2</sup> M. Thiesen: Wied. Ann. 67, S. 694, 1899.  
— Ann. d. Ph. 1909 29, S. 1057.

Durch Differentiation erhält man:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{9.722}{M} \cdot \frac{273 - 0.20202 t - 0.00037 t^2}{\vartheta^2}.$$

Man kann demnach die Formel erhalten, wenn man für  $L$  den Wert:

$$L = 674,8 - 0.499 t - 0.000914 t^2,$$

und  $p(s - \sigma) = R\vartheta$  setzt.

Die Formel für  $L$  steht jedoch in Widerspruch mit meiner Gleichung.

Es zeigt sich jetzt, daß man eine genaue Dampfspannungsformel erhalten kann, unter der Annahme  $L = \text{konst.}$ , man muß aber dann für  $p(s - \sigma)$  eine Gleichung von der Form

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

wählen, und es ist hier  $\alpha = 0,004219 = \frac{1}{237}$ .

Es ist schwierig eine Erklärung zu finden, warum der gesättigte Dampf eine so große Abweichung von dem Gesetze  $pv = R\vartheta$  zeigen sollte. Es ist doch von Interesse, zu bemerken, das Hirn<sup>1</sup> für den Ausdehnungskoeffizienten des Wasserdampfes den Wert 0,004189 zwischen 0° und 119° angibt, und daß der Ausdehnungskoeffizient mit steigender Temperatur abnimmt.

**7. Dampfspannungen über Wasser.** Man kann auch versuchen, ob man in derselben Weise eine Dampfspannungsformel über Wasser erhalten kann. Man muß dann annehmen, daß die Verdampfungswärme linear von der Temperatur abhängig ist. Setzt man darum nach Griffiths.<sup>2</sup>

$$r = 596,73 - 0,601 t$$

und

$$\left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_0 = 0,331 \text{ mm/grad.}, \text{ und } \left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)_{100} = 27,12 \text{ mm/grad.}$$

so findet man:

$$\begin{aligned} (r - \varrho)_0 &= 30,238 \\ (r - \varrho)_{100} &= 40,317. \end{aligned}$$

Setzt man nun:

$$r - \varrho = 30,238 + 0,10079 t = 0,10079 (300 + t),$$

so wird

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{596,73 - 0,601 t}{\vartheta \cdot 0,10079 (300 + t)}.$$

Führt man die Integration aus, so findet man:

$$\log \frac{p}{p_0} = 279,5 \left[ \log \frac{\vartheta}{\vartheta_0} - \log \frac{\vartheta + 27}{300} \right] - 5,96 \log \frac{\vartheta + 27}{300},$$

<sup>1</sup> Landolt-Börnstein III Aufl. S. 216.

<sup>2</sup> L. c.

oder auch:

$$\log p = 26,87237 - 279,5 \log \frac{\vartheta + 27}{\vartheta} - 5,96 \log (\vartheta + 27).$$

Folgende Zahlentabelle gibt einen Vergleich zwischen den Werten, die nach der Formel berechnet sind, und denjenigen aus Landolt—Börnsteins Tabellen.

$t$	Formel	L.—B. III	L.—B. 1912
0	4,579	4,579	4,579
1	4,921	4,921	
2	5,286	5,286	
3	5,674	5,675	
5	5,526	5,528	
10	9,174	9,179	9,210
20	17,448	17,406	17,539
30	31,666	31,555	31,834
40	55,09	54,97	55,34
50	92,21	92,17	92,54
60	149,1	149,21	149,46
70	233,47	233,79	233,79
80	355,1	355,47	355,47
90	526,	526,	526,
100	760,21	760,	760,
120	1487,	1491,	1488,9
150	3535,		3568,7

Man sieht, daß die Formel zwischen  $0^\circ$  und etwa  $120^\circ$  brauchbar ist. Eine Anwendung über  $120^\circ$  war nicht zu erwarten, weil erstens sicherlich die Formel

$$r = 596,73 - 0,601 t$$

für höhere Temperaturen unrichtig ist, zweitens weil  $r - \varrho$  sich nicht linear ausdrücken läßt, da es ja bei der kritischen Temperatur verschwindet.

8. **Schlußbemerkung.** Als ich meine Gleichung (II) aufgestellt hatte, bin ich auf eine analoge Gleichung von Planck aufmerksam geworden, diese lautet: .

$$c_p = c + \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta} + \frac{r}{s - \sigma} \cdot \frac{d}{d\vartheta} (s - \sigma)_p.$$

Diese Gleichung ist wohl zuerst von M. Thiesen<sup>1</sup> benutzt, um die spezifische Wärme des Wasserdampfes zu berechnen. Er brachte die Gleichung auf die Form:

$$c_p = c + \frac{dr}{d\vartheta} + r \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left( \log \frac{s - \sigma}{\vartheta} \right).$$

<sup>1</sup> M. Thiesen: Über die spez. Wärme des Wasserdampfes. Ann. d. Physik 4. Folge. Bd. 9, 1902, S. 80.

Das letzte Glied fällt auch in dieser Gleichung bei gültigem Gasgesetze fort, bekommt aber wegen des großen Faktors  $r$  recht bemerkbare Werte.

Auch diese Gleichung kann dazu benutzt werden, die Sublimationswärme des Eises zu berechnen, und zeigt, daß  $L$  sehr wenig von der Temperatur abhängig sein kann.

Die angenäherte Konstanz der Sublimationswärme scheint darum genügend festgestellt zu sein. Doch ist die Übereinstimmung zwischen Sublimationswärme, Dampfspannung und Zustandsgleichung nicht gut. Eine Bestimmung der Größen, die in den vorangehenden Gleichungen benutzt werden, wäre wünschenswert, so z. B. die spezifische Wärme des Eises. Auch scheint es, als ob die Dampfspannungen über Eis nicht endgültig bestimmt sind. Doch glaube ich, daß ein konstanter Wert für die Sublimationswärme des Eises allen praktischen Anforderungen an Genauigkeit genügen wird.

Wenn sich Gelegenheit bietet, beabsichtigt das Geophysikalische Institut in Bergen einige Eigenschaften des Eises näher zu untersuchen.

---