3. *Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf zwischen 0° und +50°; von Karl Scheel und Wilhelm Heuse.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist über Versuche zur Bestimmung des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes unter 0° berichtet worden. Oberhalb 50° sind neuerdings Messungen des Sättigungsdruckes von Holborn und Henning²⁾ ausgeführt worden. Für das Zwischenintervall 0 bis 50° sind abgesehen von den älteren nicht einwandfreien Messungen³⁾ nur zwischen 0 und 20° Beobachtungen von Juhlin⁴⁾ und Marvin⁵⁾ angestellt, welche aber, wie schon in der früheren Mitteilung⁶⁾ gesagt ist, teilweise beträchtlich, bis zu 0,06 mm, voneinander abweichen, und deren für 0° gefundene Sättigungsdrucke noch eine Differenz von +0,023 bzw. -0,011 mm gegen den später in der Reichsanstalt gemessenen Wert aufweisen. Über neue Versuche in diesem Intervall 0 bis 50° soll im folgenden berichtet werden.

1. Methode und Versuchsanordnung.

Es wurde die statische Methode angewendet.

Bei den Versuchen unterhalb Zimmertemperatur befand sich das Wasser, ebenso wie bei den früheren Messungen unter 0°, in zwei röhrenförmigen Gefäßen u_1 und u_2 (Fig. 1), die mit der übrigen, ganz aus Glas hergestellten Apparatur verblasen waren. Die zwei Gefäße wurden vorgesehen, um

1) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **29**. p. 723—737. 1909.

2) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. **26**. p. 833—883. 1908.

3) Vgl. F. Henning, Ann. d. Phys. **22**. p. 623. 1907.

4) J. Juhlin, Bih. till K. Svenska Vet.-Akad. Handl. **17**. Afd. I. Nr. 1. 72 S. 1891.

5) C. F. Marvin, Extract Nr. 10 from Annual Report of the Chief Signal Officer 1891. p. 351—383. Washington 1892.

6) l. c. p. 724.

die Unterkühlung unschädlich zu machen, welche eintritt, wenn bei Zuschaltung des Vakuums eine größere Dampfmenge schnell gebildet wird. Es wurde deshalb in der Weise vorgegangen, daß die nötige Dampfmenge fast vollständig dem einen der beiden Gefäße entnommen wurde, während darauf das andere nur den letzten Ausgleich und die Aufrechterhaltung des zu

Fig. 1.

messenden Druckes zu besorgen hatte. Die entsprechenden Verbindungen wurden durch die Quecksilberumschalter U_1 und U_2 hergestellt.

Die Versuche wurden in der Weise angeordnet, daß man unter Benutzung auch des Umschalters U_3 das Manometer abwechselnd mit den Wassergefäßen u_1 und u_2 und dem Kondensationsgefäß K , welches sich in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol befand, in Verbindung setzte. Bei der Temperatur der festen Kohlensäure ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes, wie unsere früheren Versuche ergeben haben, kleiner als 0,001 mm.

Das ganze System war vor Beginn der Versuche mittels einer Gaedepumpe gut von Luft befreit; die Verbindung zur Pumpe war während der Versuche durch einen Quecksilberschluß unterbrochen. Die Wassergefäße u_1 und u_2 befanden sich in einem Bade konstanter Temperatur.

Für die Versuche oberhalb Zimmertemperatur mußte nicht nur das Manometer, sondern auch die Verbindung zwischen Wassergefäß und Manometer auf eine höhere Temperatur als die des Bades gebracht werden. Es wäre also unbequem gewesen, auch hier Quecksilberumschalter zu verwenden. Man begnügte sich deshalb mit nur einem Wassergefäß, welches durch ein Glasrohr direkt mit dem Manometer verbunden war. Die Nullage des Manometers wurde jetzt nicht mehr vor und nach jeder Messung, sondern nur zu Beginn und Schluß einer Beobachtungsreihe durch Abkühlung des Wassergefäßes auf die Temperatur der festen Kohlensäure ermittelt.

Vor Beginn der Versuche wurde das ganze System mit der Gaedepumpe gut luftfrei gemacht, dann wurde die Verbindung zur Pumpe abgeschmolzen.

2. Temperaturbäder.

Zur Erzielung konstanter Temperatur wurde unterhalb Zimmertemperatur ein Wasserbad, oberhalb Zimmertemperatur ein Paraffinölbad im Vakuummantelgefäß benutzt. Die Abkühlung und Aufrechterhaltung der tieferen Temperatur im Wasserbade wurde durch Zuführung eines kontinuierlichen, durch einen Hahn einregulierten Wasserstromes bewirkt. Das zugeführte Wasser war durch eine Eispackung geleitet und so auf 0° gebracht worden. Durch einen Überlauf war für konstantes Niveau im Wasserbade gesorgt.

Die Temperatur des Paraffinölbades wurde mit Hilfe einer auf den Rührer gewickelten Heizspule eingestellt und aufrecht erhalten. Zur Aufrechterhaltung einer wenig unter Zimmertemperatur liegenden Temperatur im Paraffinölbad bediente man sich mit gutem Erfolg eines in den Boden eines Metallgefäßes gelöteten „Kühl drahtes“, den man nach Bedarf mehr oder weniger tief in das Bad einführte. Das Metallgefäß war dabei je nach der gewünschten Leistung des Kühl drahtes mit gekühltem Wasser, Eis oder fester Kohlensäure gefüllt.

Die Badflüssigkeit wurde durch einen Schraubenrührer gut durchgemischt.

Bei sorgfältiger Einregulierung konnten die Badtemperaturen für längere Zeit auf wenige Tausendstel Grad konstant gehalten werden.

3. Druckmessung.

Zur Druckmessung wurden, je nachdem die Beobachtungstemperatur unterhalb oder oberhalb Zimmertemperatur lag, zwei verschiedene Manometer benutzt. Das erstere, als Nr. 3 zu bezeichnende Manometer¹⁾ hat einen Meßbereich bis zu 30 mm; das zweite, Nr. 4, war noch zur Messung von Drucken bis etwa 90 mm, entsprechend dem Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei 50°, brauchbar.

a) *Manometer Nr. 3.* Die beiden in Kugeln auslaufenden Schenkel des Manometers (Fig. 2) sind auf einer rechteckigen Messingplatte M montiert. Der eine Schenkel mit der Kugel B_1 ist mit der Messingplatte durch Klammern fest verbunden; der andere Schenkel mit der Kugel B_2 liegt in einem durch die Schraube S in der Höhe verstellbaren Schlitten L , der durch eine Feder F gegen die Schraube S gedrückt wird. Die Kommunikation zwischen beiden Manometerschenkeln wird durch eine fast 1 m lange Glasfeder H bewirkt, welche sich auch für die größten vorkommenden Verschiebungen von B_2 als genügend nachgiebig erwiesen hat. Von den Kugeln führen die Röhren C_1 und C_2 zu den Gasräumen, deren Drucke verglichen werden sollen. In die Manometerkugeln sind geschliffene Glasspitzen, bis zur Mitte der Kugeln reichend, eingeschmolzen. Eingestellt wird auf gleichen sehr kleinen Abstand der Spitzen von ihren Spiegelbildern in den Quecksilberoberflächen.

Zur Bestimmung des Höhenunterschiedes der beiden Glasspitzen sind diese rückwärts nach oben durch Glasrohre G_1 G_2 verlängert und auf die Glasrohre ebene, horizontal gelagerte Glasplatten P_1 P_2 gekittet. Auf die Glasplatten kann ein Tischchen T gesetzt werden, auf dem ein Spiegel N senkrecht

1) Als Manometer Nr. 1 bezeichnen wir das von uns zur Messung sehr kleiner Drucke konstruierte Instrument (Zeitschr. f. Instrumentenk. 29. p. 14—20. 1909; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. p. 4. 1909); das Manometer Nr. 2 ist das verbesserte Rayleighsche Neigemanometer, brauchbar für Messungen von Drucken bis zu 5 mm (Zeitschr. f. Instrumentenk. 29. p. 344—346. 1909; Ann. d. Phys. 29. p. 727—728. 1909). Das Manometer Nr. 3 ist in der Zeitschr. f. Instrumentenk. 29. p. 347—349. 1909 eingehend beschrieben.

sind bereits Drucke bis zu etwa 5 mm meßbar. Herrscht in B_2 ein höherer Druck als 5 mm, so würde die Neigung des Tischchens unbequem groß werden. Es ist deshalb vorgesehen, daß das Tischchen T nicht mehr direkt auf P_2 , sondern erst auf eine auf P_2 gelegte Zwischenglasplatte gesetzt wird. Beob-

Fig. 3.

achtung und Rechnung erfolgt dann wie vorher, nur daß die Dicke der zwischengelegten Glasplatte mit in Rechnung zu ziehen ist. Statt der einen Platte können bei weiterer Erhöhung des zu messenden Druckes mehrere solche Platten gleichzeitig oder Platten größerer Dicke aufgeschichtet werden.

b) *Manometer Nr. 4.* Für die Konstruktion des Manometers Nr. 4 war als Hauptgesichtspunkt die Forderung der Heizbarkeit desselben maßgebend. Das Manometer¹⁾ (Fig. 3) besteht aus einem U-förmigen Rohr von etwa 25 mm Weite, dessen geschlossener linker Schenkel luftfrei ist, und dessen rechter Schenkel mit dem Wassergefäß kommuniziert. Das Manometerrohr ruht mit angeblasenen Vorsprüngen auf Ansätzen a_1 und a_2 eines mit Fenstern versehenen doppelwandigen Metallkastens M von

1) Eine eingehendere Beschreibung des Manometers Nr. 4 findet sich in der Zeitschr. f. Instrumentenk. 30. p. 45—47. 1910.

wandigen Deckel des Metallkastens in einer Hülse hindurchgeführt. Die Heizung des Manometers findet in der Weise statt, daß durch den Mantel der Dampf von siedendem Aceton geleitet wird; aus dem Mantel tritt der Dampf in den Deckel des Metallkastens, aus welchem er durch einen Rückflußkühler dem Siedegefäß wieder zugeführt wird. Die Temperatur im Innern des Metallkastens wurde zwecks Reduktion der Höhe der Quecksilbersäule im Manometer auf 0° jedesmal während der Versuche abgelesen und immer gleich der Siedetemperatur des Acetons ($56\text{--}57^{\circ}$) gefunden.

Das Verbindungsrohr V war von seinem Austritt aus dem Heizkasten bis zu seinem Eintritt in das Temperaturbad mit einem Heizdraht spiralig umwunden und darüber mit Asbestpappe umwickelt. Der Heizstrom wurde so einreguliert, daß ein in der Asbestpappe steckendes Thermometer eine $10\text{--}20^{\circ}$ höhere Temperatur als die im Bad herrschende anzeigte.

Die Einstellung auf die Quecksilberkuppen erfolgt mit Hilfe von Visieren B_1 und B_2 , welche ringförmig die Manometerschenkel nahe umgeben, ohne sie jedoch zu berühren. Die Visiere werden in gabelförmigen Haltern von Stangen, die durch den Boden des Heizkastens nach außen führen, getragen und durch an die Stangen angreifende Transportschrauben S_1 und S_2 in der Höhe verschoben. Mit den Stangen sind Strichindizes I_1 und I_2 verbunden, welche neben einer Teilung gleiten, und deren Lage zu dieser mit Hilfe eines Mikroskops mit Okularmikrometer bestimmt wird. Man erhält so den Höhenunterschied der beiden Visiere und damit der Quecksilberkuppen. Stangen und Skale sind aus Kruppschem Nickelstahl (Ausdehnung $2,5 \cdot 10^{-6}$ pro 1°) gefertigt. Die Teilungsfehler der in Millimeter geteilten Skale sind auf $\pm 0,005$ mm bekannt.

Zur Reduktion der Höhen der Quecksilbersäulen auf 0° diente die Tafel 16 der Landolt-Börnstein-Meyerhoffer'schen Tabellen. Durch Multiplikation mit dem Faktor 1,00063 wurden die Höhen auf normale Schwere reduziert. Endlich wurde der Einfluß der einseitig wirkenden Wasserdampfsäule, deren Länge durch den Höhenunterschied zwischen der Quecksilberkuppe im offenen Manometerschenkel und der Wasseroberfläche gegeben war und etwa 0,5 m betrug, berücksichtigt.

Durch die Verlegung der eigentlichen Messung nach außen wurde eine Meßgenauigkeit von etwa $\pm 0,005$ mm erreicht, was bei kathetometrischem Anvisieren der Kuppen durch die von Aceton benetzten Fenster hindurch nicht möglich gewesen wäre. Eine Einstellung der Visiere auf das Auftreten eines Lichtscheins zwischen ihnen und den Quecksilberkuppen war trotz der — übrigens ziemlich gleichmäßigen — Benetzung sehr wohl möglich.

4. Temperaturmessung.

Die Temperaturen wurden mit dem Platinthermometer nach der Kompensationsmethode gemessen. In erster Linie wurde ein Thermometer *R 6* benutzt, welches für den vorliegenden Zweck von der Abt. II der Reichsanstalt zur Verfügung gestellt war. Das Thermometer war dort bereits seit mehreren Jahren in Gebrauch.

Die Temperatur t_p in der Platinskale wurde in der bekannten Weise aus dem gemessenen Widerstand w und den Widerständen bei $0^\circ w_0$ und $100^\circ w_{100}$ nach der Gleichung

$$t_p = 100 \frac{w - w_0}{w_{100} - w_0} = 100 \frac{w - w_0}{w_0} \frac{w_0}{w_{100} - w_0}$$

berechnet und mittels der Beziehung

$$t = t_p + \delta \cdot \frac{t}{100} \cdot \frac{t - 100}{100}$$

auf die internationale Wasserstoffskale reduziert. Der Faktor δ war aus Beobachtungen der Abt. II am Schwefelsiedepunkt zu $\delta = 1,52$ bestimmt. Dabei ist der Schwefelsiedepunkt zu $445,0^\circ$ angenommen.

Der Eispunkt des Thermometers *R 6* ist wiederholt während beider Versuchsperioden beobachtet worden. Während der ersten Periode diente als Normalwiderstand eine 10 Ohm-Büchse *K 22*, während der zweiten Periode eine ebensolche 4100, deren Verhältnis durch direkte Vergleichung zu

$$4100 : K 22 = 1,000015$$

gefunden wurde. Als Eispunkte ergeben sich bezogen auf den Widerstand der Büchsen bei 18° als Einheit

I. Periode		II. Periode	
15. 7. 09	8,69751	13. 11. 09	8,69746
17. 7. 09	48	27. 11. 09	10
21. 7. 09	49	29. 11. 09	35
24. 7. 09	41	7. 12. 09	16
28. 7. 99	44	20. 12. 09	37
Mittel 8,69747		Mittel 8,69729	

Aus beiden Mitteln folgt ein zweiter Wert für das Verhältnis der Büchsenwiderstände, welcher mit dem direkt gemessenen genügend übereinstimmt.

Zur Berechnung der Temperaturen aus den Widerständen von R_6 wurden die Periodenmittel der Eispunkte zugrunde gelegt.

Während der zweiten Beobachtungsperiode wurde auch eine Wassersiedepunktsbestimmung ausgeführt, welche

$$\frac{w_0}{w_{100} - w_0} = 2,55959$$

ergab. Mit diesem Werte sind alle Temperaturmessungen mit R_6 berechnet. Frühere Bestimmungen in Abt. II hatten für $w_0/(w_{100} - w_0)$ den Wert 2,55925 ergeben. Beide Werte führen innerhalb der Fehlergrenzen zu denselben Resultaten.

Neben R_6 wurde bei einem Teil der Beobachtungen noch ein Platinthermometer N benutzt, dessen Platin weniger rein war als dasjenige von R_6 . Wiederholte Bestimmungen am Eispunkt, am Wasser- und Naphthalinsiedepunkt¹⁾ ergaben bezogen auf die Büchse 4100 bei 18°

$$w_0 = 10,6871$$

$$w_{100} = 14,0639$$

$$w_{218} = 17,9116.$$

Hieraus folgt

$$\delta = 1,578, \quad \frac{w_0}{w_{100} - w_0} = 3,16486.$$

Die hiermit berechneten Angaben des Thermometers N stimmen mit denjenigen von R_6 sehr nahe überein, so daß es gerechtfertigt erscheinen könnte, von R_6 und N , falls sie zusammen vorkommen, das Mittel zu nehmen. In Rücksicht auf den

1) Vgl. L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 26. p. 865. 1908.

großen Wert von δ bei N haben wir es aber vorgezogen, durchweg nur die Angaben von R 6 den weiteren Rechnungen zugrunde zu legen.

5. Diskussion der Methode.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Instrumente wurde mit beiden Manometern Nr. 3 und Nr. 4 der Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei 0° bestimmt.

a) *Manometer Nr. 3.* Für den Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei 0° ergaben sich die folgenden Werte:

1909	Skalenabstand mm	Platten- zahl	Beobachteter Druck mm
17. Mai	2338	1	4,573
5. Juni	2338	1	4,582
12. Juli	3261	1	4,576
12. „	3261	1	4,575
12. „	3261	0	4,575
12. „	3261	1	4,576

Der Mittelwert $4,576 \pm 0,002$ mm stimmt hinreichend mit dem früher von Thiesen und Scheel¹⁾ gefundenen $4,579 \pm 0,001$ mm, sowie mit dem von uns²⁾ mit dem Rayleighschen Neigemanometer ermittelten $4,5788 \pm 0,0006$ mm überein.

b) *Nullagen des Manometers Nr. 4.* Während bei dem Manometer Nr. 3 die Nullage des Instrumentes, d. h. die Lage der Quecksilberkuppen für einen verschwindend kleinen Wasserdampfdruck jedesmal vor und nach der Bestimmung eines Sättigungsdruckes beobachtet und als Mittel in Rechnung gezogen wurde, konnte, wie schon auf p. 717 hervorgehoben wurde, in der Anordnung, wie Manometer Nr. 4 benutzt wurde, die Nullage dieses Manometers nur von Zeit zu Zeit bestimmt werden. Sie ist fast durchweg mit einer Beobachtung des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes von 0° zusammen ausgeführt. Um zugleich über den Einfluß des Quecksilberdampf-

1) M. Thiesen u. K. Scheel, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, p. 71. 1900.

2) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **29**, p. 729. 1909.

druckes auf das Resultat der Messungen einigen Aufschluß zu erhalten, wurden Beobachtungen mit verschieden geheiztem Manometer angestellt. Die Gesamtheit aller dieser Messungen ist in der folgenden Tabelle enthalten. Die Angaben über die Badtemperatur bedeuten, daß das Wassergefäß sich entweder in schmelzendem Eise (0°) befand, oder in einer Mischung von Alkohol mit fester Kohlensäure (etwa -80°), bei welcher Temperatur man den Sättigungsdruck des Wasserdampfes für die vorliegenden Messungen gleich Null annehmen kann. Das Manometer befand sich bei den Messungen entweder auf Zimmertemperatur, oder er wurde mit Acetondampf ($55-56^{\circ}$) oder Alkoholdampf ($77-78^{\circ}$) geheizt. $l-r$ ist die Differenz der Ablesungen an der Skale des Manometers in Millimetern im Sinne Links minus Rechts.

1909	Bad-temp.	Manometer-temp. τ	$l - r$	$\varphi_{0^{\circ}, 15-18^{\circ}}$	$\varphi_{0^{\circ}, 55-56^{\circ}}$	$\varphi_{0^{\circ}, 77^{\circ}}$	W_0	$B - R$
20. 11	-80^0	$+15^0$	-0,217	4,576	4,575		4,577	- 3
	0	15	4,359					
	0	56	4,363					
	-80	56	-0,212	4,563	4,574		4,594	+14
23. 11	-80	17	-0,197					
	0	18	4,366					
	0	55	4,373	4,581	4,561		4,591	+11
	-80	55	-0,201					
27. 11	-80	18	-0,202					
	0	19	4,379			4,493	4,582	+ 2
	0	56	4,368					
	-80	56	-0,193					
29. 11	-80	18	-0,200					
7. 12	-80	56	-0,187					
8. 12	-80	77	-0,202					
	0	77	4,291					- 7
Mittel								4,580

Die Tabelle lehrt zunächst, daß die Nullagen des Manometers im Laufe der Beobachtungszeit eine kleine Änderung erfahren haben, und zwar (vgl. die folgende Zusammenstellung)

sowohl diejenigen bei ungeheiztem, wie bei mit Acetondampf geheiztem Manometer.

Tag	Nullage des Manometers	
	ungeheizt	geheizt
20. 11	−0,217	−0,212
23. 11	−0,197	−0,201
27. 11	−0,202	−0,193
29. 11	−0,200	—
7. 12	—	−0,187

Der sehr kleine Gang der Nullage (von der Ordnung von 0,02 mm) geht im Sinne einer Druckvermehrung im Wassergefäß, die durch Gasabgabe von den Wänden der Glasrohre und vom Wasser leicht erklärt werden kann. Diese Erklärung wird durch eine Nullagenbestimmung bestätigt, die am Schluß der Beobachtungsreihe angestellt wurde, nachdem der offene Schenkel des Manometers mit der Gaedepumpe evakuiert worden war.

Für die später zu behandelnden Messungen ist diese Nullagenänderung ohne Bedeutung, denn diese Messungen (vgl. den folgenden Abschnitt) begannen erst am 24. November, als der Gang der Nullage schon erheblich verlangsamt war. Trotzdem wurde diesem Gange Rechnung getragen, indem nach einer graphischen Ausgleichung für die einzelnen Tage folgende Werte der Nullage des geheizten Manometers angenommen wurden.

Zeit		$l - r$
Datum	Nr. des Tages	
24. 11. 09	XII	−0,199 mm
25. 11.	XIII	−0,197 „
26. 11.	XIV	−0,195 „
30. 11.	XV	−0,190 „
1. 12.	XVI	−0,189 „
2. 12.	XVII	−0,188 „

c) *Einfluß des Quecksilberdampfdruckes.* Die Tabelle auf p. 725 liefert ferner eine Reihe von Werten für den am Mano-

meter Nr. 4 beobachteten Sättigungsdruck $\mathfrak{P}_{0,\tau}$ des Wasserdampfes von 0° , die in den folgenden Spalten der Tabelle nach den verschiedenen Temperaturen τ des Manometers geordnet zusammengestellt sind. Man erkennt deutlich den Einfluß des Quecksilberdampfdruckes, welcher die direkt beobachteten Werte um so kleiner erscheinen lassen muß, je höher die Temperatur des Manometers ist.

Bezeichnen Q_t und W_t die Sättigungsdrucke von Quecksilber- und Wasserdampf bei der Temperatur t , so herrscht über der Wasseroberfläche die Summe der Partialdrucke von Quecksilber- und Wasserdampf

$$Q_t + W_t = P_t.$$

Im Manometer, dessen von t abweichende Temperatur $\tau > t$ ist, bildet sich oberhalb der Quecksilberkuppe ein Diffusionsgleichgewicht aus, so daß der Gesamtdruck nicht höher als P_t werden kann. Beobachtet wird aber, da auch bei Abkühlung des Wassergefäßes auf -80° der Druck im Manometer unmittelbar über der Quecksilberkuppe nicht merklich unter Q_τ sinkt, nur die Druckdifferenz

$$P_t - Q_\tau = Q_t + W_t - Q_\tau = \mathfrak{P}_{t,\tau}.$$

Der Sättigungsdruck des Wasserdampfes wird also

$$W_t = \mathfrak{P}_{t,\tau} + (Q_\tau - Q_t).$$

Für den Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes Q hat kürzlich Laby¹⁾ in einer Diskussion der bisherigen Beobachtungsergebnisse folgende Werte in Millimetern abgeleitet.

t	Q	t	Q
0°	0,0002	40°	0,0057
5	0,0003	45	0,0084
10	0,0004	50	0,0122
15	0,0007	55	0,0174
20	0,0011	60	0,0246
25	0,0017	65	0,0344
30	0,0026	70	0,0476
35	0,0039	75	0,0652
40	0,0057	80	0,0885

1) T. H. Laby, Phil. Mag. (6) 16. p. 795. 1908.

Verbessert man also die beobachteten Werte von $\mathfrak{P}_{0,\tau}$ in obiger Tabelle (p. 725) um $Q_\tau - Q_0$, so erhält man die in der achten Spalte aufgeführten Werte W_0 , deren Mittelwert 4,580 mm mit dem früher ermittelten 4,579 mm (vgl. p. 724) genügend übereinstimmt. Die Abweichungen vom Mittelwert (vgl. Spalte 9 der Tabelle) zeigen innerhalb der Beobachtungsfehler keinen systematischen Gang.

Hieraus ergibt sich auch experimentell die Richtigkeit der Überlegungen, und wir haben deshalb auch die bei anderen Badtemperaturen angestellten Beobachtungen (vgl. den nächsten Abschnitt) in gleicher Weise wegen des Einflusses des Quecksilberdampfdruckes verbessert.

6. Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse bei wechselnder Temperatur sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Tabellen sind nach steigender Temperatur geordnet. Sie enthalten in der ersten Spalte die Beobachtungstage, die mit fortlaufenden römischen Ziffern bezeichnet sind, in der zweiten die Nummer des benutzten Manometers, in der dritten und vierten die mit den Thermometern *R* 6 bzw. *N* beobachteten Temperaturen, in der fünften Spalte den beobachteten Sättigungsdruck des Wasserdampfes nach Anbringung aller besprochenen Korrekturen.

Beobachtete Sättigungsdrucke des Wasserdampfes.

Tag	Mano- meter	Temperatur		$p_{\text{beob.}}$ mm	$t_{\text{Th.}}$	$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ in 0,001°	$B - M$ in 0,001°
		<i>R</i> 6	<i>N</i>				
VI	3	1,520°	—	5,116	1,532°	— 12	— 6
VI	3	3,100	—	5,725	3,106	— 6	0
V	3	3,766	—	6,004	3,777	— 11	— 5
VI	3	4,574	—	6,352	4,582	— 8	— 2
IX	3	4,837	—	6,467	4,838	— 1	+ 5
V	3	5,612	—	6,833	5,628	— 16	— 10
II	3	6,988	—	7,511	6,999	— 11	— 5
VI	3	7,158	—	7,602	7,174	— 16	— 10
V	3	7,760	—	7,911	7,757	+ 3	+ 9
XI	3	8,295	—	8,209	8,301	— 6	0

Tag	Mano- meter	Temperatur		$p_{\text{beob.}}$ mm	$t_{\text{Th.}}$	$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ in 0,001°	$B - M$ in 0,001°
		R 6	N				
II	3	8,998°	—	8,602	8,991°	+ 7	+13
V	3	9,278	—	8,772	9,281	— 3	+ 3
IV	3	9,454	—	8,904	9,462	— 8	— 2
III	3	9,578	—	8,950	9,580	— 2	+ 4
III	3	10,972	—	9,824	10,974	— 2	+ 4
II	3	11,168	—	9,950	11,165	+ 3	+ 9
I	3	11,539	—	10,202	11,544	— 5	+ 1
VII	3	11,935	—	10,473	11,940	— 5	+ 1
XI	3	12,749	—	11,047	12,753	— 4	+ 2
IV	3	12,774	—	11,071	12,785	—11	— 5
III	3	13,448	—	11,564	13,452	— 4	+ 2
II	3	14,424	—	12,318	14,424	0	+ 6
VII	3	14,927	—	12,735	14,930	— 3	+ 3
III	3	15,479	—	13,192	15,486	— 7	— 1
VII	3	16,659	—	14,225	16,668	— 9	— 3
IV	3	16,744	—	14,306	16,758	—14	— 8
IV	3	16,757	—	14,321	16,774	—17	—11
VII	3	17,306	—	14,821	17,316	—10	— 4
IX	3	17,889	—	15,384	17,893	— 4	+ 2
XVII	4	18,903	18,903	16,377	18,899	+ 4	+10
XI	3	19,049	—	16,536	19,058	— 9	— 3
IX	3	19,154	—	16,642	19,161	— 7	— 1
X	3	19,923	—	17,457	19,931	— 8	— 2
XIV	4	19,959	—	17,499	19,969	—10	— 4
VIII	3	20,279	—	17,846	20,287	— 8	— 2
IX	3	20,304	—	17,868	20,306	— 2	+ 4
VIII	3	21,000	—	18,648	21,001	— 1	+ 5
X	3	21,067	—	18,734	21,075	— 8	— 2
XVI	4	21,830	21,839	19,640	21,847	—17	—11
IX	3	22,222	—	20,101	22,226	— 4	+ 2
VIII	3	22,293	—	20,171	22,284	+ 9	+15
X	3	22,476	—	20,420	22,585	— 9	— 3
VIII	3	23,155	—	21,256	23,147	+ 8	+14
X	3	23,611	—	21,856	23,608	+ 3	+ 9
XIII	4	24,133	—	22,570	24,144	—11	— 5
XVI	4	27,806	27,806	28,036	27,811	— 5	+ 1
XII	4	27,819	—	28,074	27,834	—15	— 9
XIII	4	29,995	—	31,824	30,001	— 6	0
XIV	4	31,725	—	35,133	31,737	—12	— 6
XV	4	34,478	34,466	40,985	34,485	— 7	— 1

Tag	Mano- meter	Temperatur		$p_{\text{beob.}}$ mm	$t_{\text{Th.}}$	$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ in 0,001°	$B - M$ in 0,001°
		$R\ 6$	N				
XV	4	34,619°	34,609	41,311	34,627°	— 8	— 2
XV	4	34,652	34,638	41,392	34,664	— 12	— 6
XIII	4	34,887	—	41,918	34,890	— 3	+ 3
XII	4	37,473	—	48,315	37,482	— 9	— 3
XIII	4	39,379	—	53,490	39,370	+ 9	+15
XVII	4	41,619	41,602	60,305	41,628	— 9	— 3
XIV	4	41,710	—	60,565	41,710	0	+ 6
XIV	4	46,010	—	75,667	46,004	+ 6	+12
XV	4	49,200	49,167	88,940	49,208	— 8	— 2
XII	4	49,293	—	89,356	49,301	— 8	— 2
XVII	4	50,026	50,011	92,707	50,042	— 16	— 10

7. Auswertung und Diskussion der Beobachtungen.

Es ist versucht worden, die Beobachtungen durch die von Thiesen¹⁾ gegebene Formel

$$(t+273)\log\frac{p}{760} = 5,409(t-100) - 0,508 \cdot 10^{-8} \{(365-t)^4 - 265^4\}$$

darzustellen. Hierzu sind mit Hilfe dieser Formel aus den beobachteten Drucken Temperaturen $t_{\text{Th.}}$ berechnet, welche in der sechsten Spalte der vorstehenden Tabelle hingeschrieben sind. Die folgende mit $t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ bezeichnete Spalte gibt dann als Differenz der an $R\ 6$ beobachteten und der so aus den Drucken berechneten Temperaturen in 0,001° die Abweichungen von der Thiesenschen Formel.

Diese Zahlen zeigen, daß die Thiesensche Formel die Beobachtungen bereits mit großer Annäherung darstellt. Eine mit der Temperatur veränderliche Abweichung ist nicht zu erkennen, dagegen kann man eine kleine systematische Abweichung noch dadurch fortschaffen, daß man die Werte der Thiesenschen Formel um einen konstanten Betrag der Temperatur, den Mittelwert $-0,006^\circ$ aller Zahlen der siebenten Spalte verbessert. Die in der letzten Spalte hingeschriebenen Abweichungen von diesem Mittelwert liegen dann durchaus

1) M. Thiesen, Wied. Ann. 67. p. 692. 1890.

innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler und zeigen keinen systematischen Gang mehr.

Um also zu einer Temperatur t den unseren Beobachtungsergebnissen entsprechenden Wert des Sättigungsdruckes von Wasserdampf zu berechnen, kann man zwar die Thiesensche Formel benutzen, man hat aber in diese nicht mit t selbst, sondern mit $(t + 0,006^\circ)$ einzugehen. Andererseits findet man mit der Thiesenschen Formel für t selbst zu kleine Druckwerte, welche noch mit $+0,006 \cdot dp/dt$ zu verbessern sind.

In dieser Weise ist die folgende Tafel für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes als Resultat der Gesamtheit unserer Beobachtungen berechnet. Sie ist zur Erleichterung späterer Interpolation bis 40° auf 0,001 mm, von da ab auf 0,01 mm aufgestellt. Die absolute Genauigkeit der der Tabelle zugrunde liegenden Beobachtungen ist geringer. Sie mag bei $20^\circ \pm 0,005^\circ$, bei $50^\circ \pm 0,01^\circ$ betragen, entsprechend etwa $\pm 0,005$ mm bzw. $\pm 0,05$ mm.

Tafel für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes in Millimetern.

Temp.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0°	4,579	4,926	5,294	5,685	6,101	6,543	7,014	7,514	8,046	8,610
10	9,210	9,845	10,519	11,233	11,989	12,790	13,637	14,533	15,480	16,481
20	17,539	18,655	19,832	21,074	22,383	23,763	25,217	26,747	28,358	30,052
30	31,834	33,706	35,674	37,741	39,911	42,188	44,577	47,082	49,708	52,459
40	55,341	58,36	61,52	64,82	68,28	71,90	75,67	79,62	83,74	88,05
50	92,54									

8. Anschluß an die früheren Beobachtungen unter 0° .

Die im ganzen Beobachtungsbereich konstanten, durch Mittelbildern ausgeglichenen Werte $t_{\text{ber.}} - t_{\text{Th.}} = -0,006^\circ$ sind in der nebenstehenden Kurventafel (Fig. 4) als gerade Linie eingetragen; diese Beobachtungen gehen bis $+1,5^\circ$ abwärts. Außerdem ist der mit großer Genauigkeit bestimmte Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei 0° (vgl. p. 724) als $t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}} = +0,006^\circ$ in der Tafel

Fig. 4.

durch einen umkreisten Punkt dargestellt. Unter 0° gibt die ausgezogene Linie unserer früheren Beobachtungen des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes über Wasser gleichfalls in der Form $t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ wieder.

Die beiden ausgezogenen Kurventeile sollten einen kontinuierlich verlaufenden Kurvenzug ergeben, was nach der Figur wenig wahrscheinlich ist. Der Grund für diese Diskrepanz kann nur in einer falschen Annahme der Temperaturskale unter 0° gesucht werden. Für die Ableitung der Temperatur unter 0° war die Formel

$$\frac{w_t}{w_0} = 1 + 0,0039176 t - 0,00000102 t^2$$

benutzt, deren Zahlenkoeffizienten durch Beobachtungen in schmelzendem Eise, in fester Kohlensäure und flüssigem Sauerstoff gewonnen waren. Das damals benutzte Thermometer ist inzwischen mit dem in vorliegender Arbeit verwendeten *R 6* verglichen worden, wobei sich zwischen -80° und 0° durchweg ein konstantes Verhältnis beider Widerstände ergeben hat.

Die Temperatur des Thermometers *R 6* ist, wie oben unter 4. näher auseinandergesetzt ist, in der von Callendar angegebenen Weise berechnet worden, wodurch sich nach Chappuis und Harker¹⁾ die Temperaturen in der thermodynamischen Skale ergeben. Diese Übereinstimmung der berechneten Temperatur mit der thermodynamischen Skale bleibt, nach allerdings nur sehr wenigen Beobachtungen von Chappuis und Harker noch bis -24° bestehen. Hieraus folgt aber eine Verschiedenheit beider Temperaturskalen

$$\begin{array}{l} \text{bei } -10^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad 0,11^{\circ} \\ \text{,, } -20^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad 0,20^{\circ}, \end{array}$$

um welche Beträge die nach Callendar berechneten Temperaturen höher sind, als die auf dem anderen Wege gefundenen.

Berechnet man unsere früheren Temperaturmessungen nicht nach der angegebenen Interpolationsformel, sondern extrapoliert man mit Hilfe der über 0° für *R 6* gültigen Callendar-

1) P. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. et Mém. du Bureau intern. des Poids et Mesures 12. C. 90 pp. 1902.

schen Formel, so ergeben sich für $t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ größere Werte, die zwischen -4° und 0° in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnet sind. Die gestrichelte Kurve läßt sich ohne großen Zwang mit der oberhalb $+1,5^{\circ}$ die Beobachtungen darstellenden geraden Linie zu einem Kurvenzug vereinigen.

Ob die Berechnungsart der Temperaturen unter 0° nach Callendar richtig ist, kann erst entschieden werden, wenn der Anschluß der Platinskale an das Gasthermometer in dem in Frage stehenden Intervall durchgeführt sein wird. Zurzeit liegt ein ausreichendes Beobachtungsmaterial hierfür noch nicht vor. Sicher scheint aber aus Beobachtungen im Leidener Laboratorium¹⁾, die leider das Intervall 0 bis -30° auslassen, hervorzugehen, daß eine aus Beobachtungen der Platinwiderstände bei -190° , -80° und 0° abgeleitete quadratische Formel zur Berechnung der Temperaturen im ganzen Intervall nicht ausreicht.

Es würde darum verfrüht sein, an den von uns veröffentlichten Werten des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes unter 0° zurzeit etwas zu ändern.

9. Anschluß an die Beobachtungen von Holborn und Henning oberhalb 50° .

Unsere Beobachtungen des Sättigungsdruckes des Wasserdampfes nach der statischen Methode liefern als Abweichung von der Thiesenschen Formel auch bei 50°

$$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}} = -0,006^{\circ}.$$

Holborn und Henning²⁾ fanden nach der dynamischen Methode

$$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}} = +0,048^{\circ}.$$

Beide Methoden ergeben also einen Unterschied von $0,054^{\circ}$ entsprechend 0,24 mm Druck.

Für diese Unstimmigkeit der Resultate beider Methoden haben wir eine Erklärung nur in der Anordnung finden können, welche die Herren Holborn und Henning ihren Versuchen gegeben haben. Sie messen nämlich Temperatur und zu-

1) Vgl. z. B. H. Kamerlingh Onnes and J. Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 99b. 1907.

2) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 26. p. 833—883. 1908.

gehörigen Druck nicht für dieselbe Stelle ihres Siedeapparates, sondern bestimmen die Temperatur zwar im Innern des Siedegefäßes¹⁾, den Druck jedoch an einer Stelle der sonstigen Apparatur, welche mit dem Siedegefäß nur über den Rückflußkühler in Verbindung stand. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß der Rückflußkühler ein Druckgefälle hervorruft, so daß die jenseits des Kühlers gemessenen Drucke zu niedrig ausfallen. Die für einen gemessenen Druck beobachtete Temperatur im Siedegefäß würde also zu hoch sein, also im selben Sinne abweichen wie die Resultate der Herren Holborn und Henning von den unserigen.

Um diese Frage zu klären, haben wir gleichfalls einige Beobachtungen nach der dynamischen Methode angestellt. Wir ordneten zunächst das Manometer an der gleichen Stelle an, wie die Herren Holborn und Henning. Als künstliche Atmosphäre diente ein doppelwandiges Metallgefäß von etwa 25 Liter Inhalt; zwischen künstlicher Atmosphäre und Rückflußkühler war das Manometer Nr. 4 angeschlossen. Die Versuche ergaben stark voneinander abweichende Resultate, je nach der Intensität des Siedens, wie die folgenden für $t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ in der Nähe von 50° erhaltenen Werte zeigen

$$+0,019^\circ, \quad +0,029^\circ, \quad +0,085^\circ, \quad +0,36^\circ, \quad +0,85^\circ.$$

Fig. 5.

Die Abweichungen liegen sämtlich in dem erwarteten Sinne. Bei den beiden letzten Beobachtungen machten sich Siedestöße schon stark bemerkbar.

Bei den weiteren Versuchen benutzten wir einen in den Dimensionen dem Holborn-Henningschen Siedegefäß nachgebildeten Apparat (Fig. 5). Der im Siedekessel entwickelte Dampf tritt in das Innere der Rudberg'schen Röhre, durchfließt deren Mantel und strömt von dort zum Rückflußkühler. Jenseits des Rückflußkühlers schließt die künstliche Atmosphäre an. Zur Messung des Druckes führt aus dem Innern des Dampfraumes in derselben

1) Vgl. l. c. p. 843. Fig. 6

Höhe, in welcher sich die Widerstandsdrähte der Platinthermometer befinden, ein überall wenigstens 6 mm weites Rohr zum Manometer Nr. 4. Das Rohr ist zur Vermeidung von Kondensationen bis nahe an das Siedegefaß mittels einer umgewickelten Drahtspirale elektrisch erwärmt.

Die Heizung des Siedegefaßes erfolgte nicht direkt mit der Flamme, sondern unter Vermittelung eines Ölbad. Durch sorgfältige Regulierung der Heizung konnte ein sehr gleichmäßiges, stoßfreies Sieden erzielt werden, so daß Einstellungen am Manometer mit der gleichen Sicherheit vorgenommen werden konnten, wie bei den Messungen nach der statischen Methode.

Das Manometer Nr. 4 wurde wiederum mit Acetondampf geheizt. Für die Größe der Korrektur wegen des Einflusses des Quecksilberdampfdruckes bei der dynamischen Methode ist zu berücksichtigen, daß der Gesamtdruck im Manometer gleich dem Sättigungsdruck des Wasserdampfes ist. Da bei der Bestimmung der Nullage des Manometers über der Quecksilberoberfläche der Sättigungsdruck des Quecksilbers für die Siedetemperatur des Acetons im Betrage von etwa 0,02 mm herrschte, so ist diese Größe bei den vorliegenden Messungen dem beobachteten Druck hinzugefügt.

Die Beobachtungsergebnisse und ihre weitere Berechnung sind in der folgenden, ebenso wie die Tabelle p. 728—730 angeordneten Zusammenstellung wiedergegeben.

Tag	Manometer	Temperatur		$p_{\text{beob.}}$ mm	$t_{\text{Th.}}$	$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$ in 0,001°	$B - M$
		$R\ 6$	N				
XVIII	4	49,634°	49,629°	90,850	49,634	0	— 6
XVIII	4	49,708	49,703	91,126	49,695	+ 13	+ 7
XIX	4	49,465	49,460	90,115	49,471	— 6	— 12
XIX	4	49,562	49,543	90,503	49,558	+ 4	— 2
XIX	4	49,646	49,623	90,826	49,629	+ 17	+ 11
XIX	4	50,448	50,443	94,552	50,439	+ 9	+ 3
XIX	4	50,483	50,482	94,753	50,484	+ 4	— 2

Das Mittel ist in der Nähe von 50°

$$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}} = + 0,006^{\circ},$$

dem der nach der statischen Methode gefundene Wert

$$t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}} = - 0,006^{\circ}$$

gegenübersteht. Da die Unsicherheit der Resultate bei beiden Methoden auf $\pm 0,01^\circ$ zu bewerten sein dürfte, so liegt die Differenz der Werte von $t_{\text{beob.}} - t_{\text{Th.}}$

$$0,012^\circ$$

innerhalb der Beobachtungsfehler. Die Ergebnisse der Beobachtungen nach der dynamischen Methode in der von uns verwendeten Anordnung stimmen also mit den Resultaten nach der statischen Methode überein.

Charlottenburg, den 10. Januar 1910.

(Eingegangen 19. Januar 1910.)