Copyright ©

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Kiel

Darstellung funktionaler Zusammenhänge zwischen physikalischen Größen des Meerwassers durch Näherungspolynome

Von Joachim Rohde

Zusammenfassung: Eine Tabelle der elektrischen Leitfähigkeit von Meerwasser bei Atmosphärendruck als Funktion des Salzgehaltes und der Temperatur, zusammengestellt nach Werten von Thomas, Thompson, Utterback, Cox und Reeburgh, wird durch ein Polynom approximiert. Zusammenmit der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit nach Bradshaw und Schleicher ergibt sich ein Polynom, das die Leitfähigkeit als Funktion von Salzgehalt, Temperatur und Druck darstellt. Ferner wird ein entsprechendes von Wilson angegebenes Polynom für die Schallgeschwindigkeit benutzt. Daraus werden der Salzgehalt und der Druck als Funktionen der Temperatur, der Leitfähigkeit und der Schallgeschwindigkeit sowie der Salzgehalt als Funktion der Temperatur, des Druckes und der Leitfähigkeit näherungsweise berechnet und in Polynomform dargestellt, damit man aus den kontinuierlich mit Sonden direkt meßbaren Größen durch einfache elektronische Rechnung die Grundgrößen erhält. Die erhaltenen Formeln gelten für fast alle Bereiche der Weltmeere bis zu den größten Tiefen mit einer Genauigkeit, die den üblichen ziemlich hohen Anforderungen vorläufig meist genügt. Die Fehlerfortpflanzung von den direkt meßbaren Größen auf den Salzgehalt und die Anomalie des spezifischen Volumens wird erörtert.

Representation of Functional Interrelations of Physical Quantities of Sea Water by Approximating Polynomials (Summary): A table of the electrical conductivity of sea water at atmospherical pressure as a function of salinity and temperature, compiled from values presented by Thomas, Thompson, Utterback, Cox, and Reeburgh, is approximated by a polynomial. In addition to the dependence of conductivity on pressure stated by Bradshaw and Schleicher a polynomial is determined which represents conductivity as a function of salinity, temperature and pressure. Furthermore a corresponding polynomial representing the velocity of sound as established by Wilson is used. From these quantities salinity and pressure are calculated approximately as functions of temperature, conductivity and sound speed, as well as salinity as a function of temperature, pressure and conductivity and presented in the form of polynomials, in the aim to obtain the basic quantities from those observed directly with apparatus of the continuous-profiling type. The calculation is formulated for use on an electronic computer. The derived formulae are valid for almost all regions of the oceans and for all depths with a precision meeting the usual rather high requirements provisionally in most cases. The effects of errors in the measurement of the directly measureable quantities, on salinity and on the anomaly of the specific volume are discussed.

Einführung

Zur Erfassung der physikalischen Vorgänge in den Ozeanen ist es notwenig, eine Reihe von Größen des Wassers an sehr vielen Stellen und zu verschiedenen Zeiten zu bestimmen, etwa die Dichte, die Temperatur, den Druck, die chemische Zusammensetzung, die Schallgeschwindigkeit, die elektrische Leitfähigkeit, den optischen Brechungsindex und die Viskosität. Die Genauigkeitsanforderungen sind recht hoch, weil meistens schon kleine Dichtevariationen über die Stabilität einer Wasserschichtung und über Strömungen entscheiden. Da man große Datenmengen sammeln muß, ist man darauf angewiesen, automatische Messungen *in situ* mit Sonden durchzuführen. Für die Temperatur, den Druck, die elektrische Leitfähigkeit und die Schallgeschwindigkeit stehen nach H. Hinkelmann (1963) und W. Kroebel und J. Wick (1963) erprobte Meßverfahren zur Verfügung. Daher versucht man durch Fundamentalbestimmungen möglichst eindeutige funktionale Zusammenhänge zwischen den meßbaren und nicht direkt meßbaren Größen zu finden, um diese aus jenen berechnen zu können. Für die Belange der physikalischen Ozeanographie wird die chemische Zusammensetzung meist hinreichend genau durch eine einzige Zahlenangabe gekennzeichnet, den geeignet definierten Salzgehalt nach Angaben von der UNESCO (1962). Es hat sich gezeigt, daß als Funktionen der drei Grundgrößen (Zustandsgrößen) Temperatur, Druck und Salzgehalt innerhalb ziemlich enger Streugrenzen für verschiedene in den Weltmeeren vorkommende Wasserkörper die anderen Größen eindeutig bestimmt sind; es ist jedoch damit zu rechnen, daß kleine Korrekturen anzubringen sind, die jeweils für große Ozeanteile gelten. Solche Funktionen liegen tabelliert und in Formeldarstellung vor. Zur Auswertung von Sondenmessungen benötigt man jedoch mindestens den Salzgehalt, dargestellt als Funktion von Temperatur, Druck und Leitfähigkeit. Da man aber nach KROEBEL die Schallgeschwindigkeit so genau messen kann, daß eine indirekte Druckbestimmung über die Schallgeschwindigkeit in der Tiefsee genauer auszufallen verspricht als die direkte Messung des Druckes, hat HINKELMANN den Vorschlag gemacht, die Temperatur, die Leitfähigkeit und die Schallgeschwindigkeit als Urvariable zu verwenden, also diese Größen zu messen und aus ihnen die anderen zu berechnen. Hierfür benötigt man den Salzgehalt und den Druck als Funktionen von Temperatur, Leitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit, um schließlich alle Größen berechnen zu können. Das erfordert eine sehr genaue Auflösung von zwei gegebenen Formeln, nämlich Leitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit als Funktionen der drei ursprünglichen Grundgrößen, nach zweien der unabhängigen Variablen.

Das Auflösungsverfahren, das die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse geliefert hat, beruht auf einem Potenzreihenansatz und wird in einer weiteren Veröffentlichung erläutert. Es ermöglichte eine analytische Umrechnung von im wesentlichen Polynomformeln in Polynomformeln ohne den Umweg über umfangreiche Wertetabellen.

Tabellen und Formeln für die elektrische Leitfähigkeit und die Schallgeschwindigkeit in Meerwasser

Als Ausgangsformeln und -tabellen für die Darstellung des Salzgehaltes und des Druckes als Funktionen von Temperatur, elektrischer Leitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit sind eine Tabelle der Leitfähigkeit bei Atmosphärendruck, eine Formel für das Verhältnis der Leitfähigkeit bei irgendeinem Druck zu der bei Atmosphärendruck unter sonst gleichen Bedingungen und eine Formel für die Schallgeschwindigkeit vorhanden.

Die nachstehende Tabelle ist die genannte Leitfähigkeitstabelle. Sie wurde im Kieler Institut für Meereskunde von G. SIEDLER zusammengestellt nach Tabellen von THOMAS, THOMPSON und UTTERBACK, ferner von COX und REEBURGH.

Die beste Approximation der Tabelle im Mittel durch ein Polynom fünften Grades in der Temperatur T (in °C) und zweiten Grades im Salzgehalt S (in $^0/_{00}$) ergibt für die Leitfähigkeit L (in mS/cm):

$$
\begin{aligned}
L = & \qquad (1)\\
& 29{,}0360 + 0{,}86652\,T + 3{,}3136 \times 10^{-3}T^2 + 8{,}583 \times 10^{-5}T^3\\
& \quad 3{,}9925 \times 10^{-6}T^4 + 5{,}109 \times 10^{-8}T^5\\
& + (S - 35) \times (0{,}7521 + 2{,}1516 \times 10^{-2}T - 1{,}45 \times 10^{-5}T^2\\
& \quad + 1{,}2400 \times 10^{-5}T^3 - 4{,}932 \times 10^{-7}T^4 + 6{,}422 \times 10^{-9}T^5)\\
& + (S - 35)^2 \times (- 1{,}27 \times 10^{-3} \quad 3{,}26 \times 10^{-5}T \quad 6{,}92 \times 10^{-6}T^2\\
& \quad + 2{,}059 \times 10^{-7}T^3 + 3{,}34 \times 10^{-9}T^4 - 1{,}459 \times 10^{-10}T^5).
\end{aligned}
$$

Tabelle
Leitfähigkeit (10^{-2} mS/cm) bei Atmosphärendruck als Funktion von Temperatur (°C) und Salzgehalt ($^0/_{00}$)

	$30^0/_{00}$	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	$41^0/_{00}$
— 1° C	2 450	2 524	2 598	2 672	2 745	2 819	2 892	2 964	3 036	3 108	3 180	3 252
0	2 523	2 599	2 675	2 751	2 827	2 902	2 977	3 052	3 127	3 201	3 275	3 351
+ 1	2 600	2 679	2 757	2 835	2 913	2 990	3 067	3 144	3 221	3 297	3 373	3 450
2	2 677	2 758	2 838	2 919	2 999	3 078	3 157	3 237	3 315	3 394	3 472	3 551
3	2 755	2 838	2 921	3 004	3 086	3 168	3 248	3 330	3 411	3 492	3 572	3 651
4	2 833	2 918	3 003	3 088	3 173	3 257	3 340	3 424	3 507	3 589	3 672	3 755
5	2 912	3 000	3 087	3 174	3 261	3 347	3 433	3 518	3 603	3 688	3 773	3 857
6	2 991	3 081	3 171	3 260	3 349	3 437	3 525	3 613	3 700	3 787	3 874	3 962
7	3 071	3 163	3 255	3 347	3 438	3 528	3 619	3 708	3 798	3 887	3 976	4 066
8	3 152	3 247	3 341	3 435	3 528	3 621	3 713	3 805	3 897	3 988	4 079	4 174
9	3 233	3 330	3 427	3 522	3 618	3 713	3 808	3 902	3 996	4 089	4 182	4 279
10	3 316	3 417	3 515	3 613	3 711	3 809	3 906	4 003	4 099	4 195	4 290	4 385
11	3 398	3 502	3 602	3 703	3 803	3 903	4 003	4 102	4 200	4 298	4 396	4 493
12	3 483	3 587	3 691	3 794	3 897	4 000	4 101	4 203	4 304	4 404	4 504	4 604
13	3 567	3 673	3 779	3 885	3 990	4 095	4 200	4 303	4 407	4 509	4 612	4 713
14	3 652	3 761	3 870	3 978	4 086	4 193	4 300	4 406	4 512	4 617	4 722	4 826
15	3 737	3 849	3 960	4 070	4 181	4 290	4 399	4 508	4 616	4 724	4 831	4 937
16	3 824	3 938	4 052	4 165	4 277	4 390	4 501	4 612	4 723	4 832	4 942	5 051
17	3 910	4 027	4 143	4 259	4 374	4 488	4 602	4 716	4 828	4 941	5 053	5 164
18	3 998	4 117	4 236	4 354	4 472	4 589	4 705	4 821	4 936	5 051	5 165	5 279
19	4 085	4 207	4 329	4 449	4 569	4 689	4 808	4 926	5 044	5 161	5 278	5 394
20	4 175	4 299	4 423	4 546	4 668	4 791	4 912	5 033	5 153	5 273	5 392	5 510
21	4 263	4 390	4 516	4 642	4 767	4 892	5 016	5 139	5 262	5 384	5 506	5 626
22	4 353	4 483	4 612	4 740	4 868	4 995	5 121	5 247	5 372	5 497	5 621	5 744
23	4 443	4 575	4 706	4 837	4 967	5 097	5 226	5 355	5 482	5 609	5 736	5 862
24	4 534	4 668	4 802	4 936	5 069	5 201	5 333	5 464	5 594	5 724	5 853	5 981
25	4 624	4 762	4 898	5 035	5 170	5 305	5 439	5 573	5 705	5 838	5 969	6 100
26	4 716	4 856	4 995	5 134	5 272	5 410	5 546	5 683	5 818	5 953	6 087	6 220
27	4 808	4 950	5 092	5 234	5 375	5 515	5 654	5 793	5 931	6 068	6 204	6 340
28	4 901	5 046	5 191	5 335	5 478	5 621	5 763	5 904	6 045	6 184	6 323	6 462
29	4 993	5 141	5 288	5 435	5 581	5 726	5 871	6 015	6 158	6 300	6 442	6 582
30° C	5 087	5 238	5 388	5 537	5 686	5 834	5 981	6 128	6 274	6 419	6 563	6 706

Über $85^0/_0$ aller Tabellenwerte 10^2L weichen von dieser Formel um weniger als eine Einheit ab. Die größten Abweichungen zeigen die Tabellenwerte für S = $41^0/_{00}$, T = 8° C mit $+ 3 \times 10^{-2}$ mS/cm und für S = 39 und $40^0/_{00}$, T = 9° C mit etwa $- 2{,}5 \times 10^{-2}$ mS/cm von den Formelwerten. Man erkennt, daß die Tabellenwerte für S = $41^0/_{00}$ und für T = — 1° C sich nicht ganz glatt an die übrigen Werte anschließen und daß auch zwischen den Werten für 9 und 10° C ein kleiner Sprung auftritt. Sonst sind kaum systematische Abweichungen zu erkennen. Die Formel ist vermutlich etwas genauer als die Tabelle, weil sie die statistischen Fehler ausgleicht. — Das National Institute of Oceanography of Great Britain und die UNESCO (1966) haben eine Formel und Tabelle zur Berechnung des Salzgehaltes aus dem sogenannten Leitfähigkeitsverhältnis herausgegeben, d. h. zur Berechnung aus dem Verhältnis der Leitfähigkeit des zu untersuchenden Wassers bei Atmosphärendruck zur Leitfähigkeit von Normalwasser mit einem Salzgehalt von $35^0/_{00}$ bei derselben Temperatur und bei Atmosphärendruck. Gl. (1) zeigt bei Temperaturen von 10° C und darüber, für die die UNESCO-Formel gilt, Abweichungen, die bis zu etwa $0{,}01^0/_{00}$ Salzgehalt entsprechen, unterhalb von 10° C bis zu $0{,}03^0/_{00}$. Da die UNESCO-Formel auch für alle Salzgehalte unterhalb von $30^0/_{00}$ gilt, könnte man sie, wenn sie auch für alle Salzgehalte bei Temperaturen unter 10° C gelten sollte und Gl. (1) im gemeinsamen Gültigkeitsbereich mit ihr noch besser übereinstimmte, dazu verwenden, eine Gl. (1) ersetzende Formel zu gewinnen, die auch für alle niedrigen Salzgehalte gilt. Jedoch fehlt hierfür dann die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit. Für diese Abhängigkeit liegt nämlich folgende Formel von A. BRADSHAW und K. E. SCHLEICHER (1965) vor, zitiert von G. SIEDLER (1966):

$$\frac{L(T, S, P)}{L(T, S, 0)} = 1 + \frac{1}{100}[f(P)g(T) + h(P)j(T)][1 - l(T)(S - 35)] \tag{2a}$$

mit

$$f(P) = 1{,}04200 \times 10^{-3}P - 3{,}3913 \times 10^{-8}P^2 + 3{,}300 \times 10^{-13}P^3, \tag{2b}$$
$$g(T) = 1{,}5192 - 4{,}5302 \times 10^{-2}T + 8{,}3089 \times 10^{-4}T^2 - 7{,}900 \times 10^{-6}T^3, \tag{2c}$$
$$h(P) = 4 \times 10^{-4} + 2{,}577 \times 10^{-5}P - 2{,}492 \times 10^{-9}P^2, \tag{2d}$$
$$j(T) = 1{,}000 - 0{,}1535\,T + 8{,}276 \times 10^{-3}T^2 - 1{,}657 \times 10^{-4}T^3, \tag{2e}$$
$$l(T) = 6{,}950 \times 10^{-3} - 7{,}6 \times 10^{-5}T. \tag{2f}$$

Hierin ist P der den Atmosphärendruck übersteigende Anteil des Druckes in dbar, T und S wie in Gl. (1). Die Formel beruht auf Messungen bei den Temperaturen von 0 bis 25°C in Abständen von 5 Grad, bei den Salzgehalten 31, 35 und 39‰ und bei sechs Druckwerten bis zu etwa 10^4 dbar. Die Genauigkeit der Formel wird als äquivalent 0,005‰ Salzgehaltsfehler angegeben.

Für die Schallgeschwindigkeit wird folgende Formel von W. D. WILSON (1960) benutzt:

$$V = 1449{,}30 + V'_T + V'_P + V'_S + V'_{STP} \tag{3a}$$

mit

$$V'_T = 4{,}5719\,T - 4{,}4524 \times 10^{-2}T^2 - 2{,}6041 \times 10^{-4}T^3 + 7{,}9851 \times 10^{-6}T^4, \tag{3b}$$
$$V'_P = 1{,}63453 \times 10^{-2}P + 1{,}0688 \times 10^{-7}P^2 + 3{,}7198 \times 10^{-12}P^3 - 3{,}6333 \times 10^{-16}P^4, \tag{3c}$$
$$V'_S = 1{,}39807 \times (S - 35) + 1{,}69202 \times 10^{-3}(S - 35)^2, \tag{3d}$$
$$\begin{aligned} V'_{STP} = {} & (S - 35) \times (-1{,}1244 \times 10^{-2}T + 7{,}7869 \times 10^{-7}T^2 + 7{,}8270 \times 10^{-6}P \\ & - 1{,}3458 \times 10^{-9}P^2 + 3{,}2203 \times 10^{-9}PT + 1{,}6101 \times 10^{-10}PT^2) \\ & + P \times (-1{,}9025 \times 10^{-5}T + 7{,}6325 \times 10^{-7}T^2 + 4{,}6176 \times 10^{-9}T^3) \\ & + P^2 \times (-2{,}6362 \times 10^{-9}T + 1{,}9302 \times 10^{-11}T^2) \\ & + P^3 \times (-2{,}0831 \times 10^{-13}T). \end{aligned} \tag{3e}$$

Hierin ist V die Schallgeschwindigkeit in m/sec. Die anderen Größen entsprechen denen in Gln. (1) und (2). Die Originalformel enthält den absoluten Druck in at (= kp/cm²). Gl. (3) folgt daraus mit 1 at = 9,80665 dbar, wenn man den Normaldruck der Atmosphäre gleich 1 at setzt, was hierfür hinreichend genau erfüllt ist. (An der Wasseroberfläche gilt also mit hinreichender Genauigkeit P = 0.) Gl. (3) gilt für alle Salzgehalte unterhalb von 37‰, für alle Drucke von 0 bis zu fast 10^4 dbar und die Temperaturen von — 4 bis + 30°C. Der mittlere Fehler gegenüber den gemessenen Werten ist mit 0,30 m/sec angegeben. Der wahre mittlere Fehler dieser Formel kann durchaus kleiner sein, wie spätere Messungen gezeigt haben. Für die Auflösungen nach dem Salzgehalt und Druck wird angenommen daß alle vorstehenden Formeln noch in folgendem Bereich gelten:

etwa $-4°C \leqslant T \leqslant +30°C$, $30‰ \leqslant S \leqslant 41‰$ und $0\ \text{dbar} \leqslant P \leqslant 11000\ \text{dbar}$.

Es ist aber damit zu rechnen daß die Genauigkeit nicht mehr in allen Randzonen dieses Bereiches ganz dazu ausreicht, um den Salzgehalt aus den anderen Größen auf 0,02‰ genau zu bestimmen.

Ergebnis der Auflösungen nach dem Salzgehalt und dem Druck

Das Ergebnis der Auflösung, die hier nicht beschrieben werden soll, sind die folgenden Polynome für den Salzgehalt S in ‰, für den den Normaldruck der Atmosphäre übersteigenden Anteil P des Druckes in dbar, für die Temperatur T in °C, die elektrische Leitfähigkeit L in mS/cm und die Schallgeschwindigkeit V in m/sec:

$$
\begin{aligned}
S = {} & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (4) \\
& 34{,}5734 - 1{,}01307\,T + 2{,}67739 \times 10^{-2}T^2 - 1{,}17069 \times 10^{-3}T^3 \\
& + 6{,}12482 \times 10^{-5}T^4 - 1{,}89235 \times 10^{-6}T^5 + 2{,}30126 \times 10^{-8}T^6 \\
& + (L - 30) \times (1{,}33891 - 4{,}37445 \times 10^{-2}T + 1{,}60879 \times 10^{-3}T^2 \\
& \quad - 8{,}01308 \times 10^{-5}T^3 + 2{,}71947 \times 10^{-6}T^4 - 3{,}68520 \times 10^{-8}T^5) \\
& + (V - 1500) \times (-0{,}029191 + 1{,}02176 \times 10^{-3}T - 2{,}9864 \times 10^{-5}T^2 \\
& \quad + 1{,}60948 \times 10^{-6}T^3 - 6{,}4389 \times 10^{-8}T^4 + 9{,}9072 \times 10^{-10}T^5) \\
& + (L - 30)^2 \times (5{,}5867 \times 10^{-3} - 4{,}5707 \times 10^{-4}T + 2{,}73769 \times 10^{-5}T^2 \\
& \quad - 9{,}9864 \times 10^{-7}T^3 + 1{,}48553 \times 10^{-8}T^4) \\
& + (L - 30)\,(V - 1500) \times (-1{,}29586 \times 10^{-3} + 6{,}2752 \times 10^{-5}T \\
& \quad - 2{,}48250 \times 10^{-6}T^2 + 8{,}3300 \times 10^{-8}T^3 - 1{,}15683 \times 10^{-9}T^4) \\
& + (V - 1500)^2 \times (1{,}03337 \times 10^{-4} - 4{,}8130 \times 10^{-6}T + 1{,}7187 \times 10^{-7}T^2 \\
& \quad - 3{,}9466 \times 10^{-9}T^3 + 1{,}940 \times 10^{-11}T^4) \\
& + (L - 30)^3 \times (2{,}9436 \times 10^{-5} - 9{,}624 \times 10^{-7}T) \\
& + (L - 30)^2\,(V - 1500) \times (-1{,}1300 \times 10^{-5} + 8{,}6636 \times 10^{-7}T \\
& \quad - 3{,}0291 \times 10^{-8}T^2 + 3{,}8491 \times 10^{-10}T^3) \\
& + (L - 30)\,(V - 1500)^2 \times (4{,}3312 \times 10^{-6} - 2{,}40418 \times 10^{-7}T \\
& \quad + 6{,}2353 \times 10^{-9}T^2 - 7{,}1510 \times 10^{-11}T^3) \\
& + (V - 1500)^3 \times (-2{,}4961 \times 10^{-7} + 1{,}1857 \times 10^{-8}T - 4{,}5690 \times 10^{-10}T^2 \\
& \quad + 1{,}0417 \times 10^{-11}T^3) \\
& + (L - 30)^2\,(V - 1500)^2 \times (1{,}9361 \times 10^{-8} - 1{,}5330 \times 10^{-9}T \\
& \quad + 3{,}5630 \times 10^{-11}T^2) \\
& + (L - 30)\,(V - 1500)^3 \times (-7{,}4392 \times 10^{-9} + 4{,}8604 \times 10^{-10}T \\
& \quad - 9{,}5286 \times 10^{-12}T^2) \\
& + (V - 1500)^4 \times (3{,}757 \times 10^{-10} - 1{,}1645 \times 10^{-11}T),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
P = {} & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (5) \\
& 3071{,}5 - 178{,}570\,T - 1{,}2981\,T^2 + 0{,}133689\,T^3 - 3{,}3584 \times 10^{-3}T^4 \\
& + 3{,}6461 \times 10^{-5}T^5 \\
& + (L - 30) \times (-110{,}981 + 4{,}3163\,T - 0{,}123122\,T^2 + 3{,}5065 \times 10^{-3}T^3 \\
& \quad - 4{,}8370 \times 10^{-5}T^4) \\
& + (V - 1500) \times (60{,}9998 + 0{,}18734\,T - 1{,}3578 \times 10^{-3}T^2 - 1{,}8925 \times 10^{-4}T^3 \\
& + 2{,}338 \times 10^{-6}T^4) \\
& + (L - 30)^2 \times (-0{,}7361 + 4{,}7674 \times 10^{-2}T - 1{,}4707 \times 10^{-3}T^2 \\
& \quad + 1{,}8061 \times 10^{-5}T^3) \\
& + (L - 30)\,(V - 1500) \times (0{,}20698 - 1{,}34961 \times 10^{-2}T + 3{,}1480 \times 10^{-4}T^2 \\
& \quad - 3{,}2161 \times 10^{-6}T^3)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+ (V - 1500)^2 \times (-3{,}3953 \times 10^{-2} + 7{,}793 \times 10^{-4}T - 1{,}0380 \times 10^{-5}T^2 \\
&\quad + 3{,}039 \times 10^{-7}T^3) \\
&+ (L - 30)^2 (V - 1500) \times (8{,}645 \times 10^{-4} - 8{,}429 \times 10^{-5}T + 1{,}9270 \times 10^{-6}T^2) \\
&+ (L - 30)(V - 1500)^2 \times (-1{,}7036 \times 10^{-4} + 3{,}1852 \times 10^{-5}T \\
&\quad - 5{,}7190 \times 10^{-7}T^2) \\
&+ (V - 1500)^3 \times (4{,}671 \times 10^{-5} - 2{,}8094 \times 10^{-6}T - 2{,}825 \times 10^{-8}T^2) \\
&- 1{,}1115 \times 10^{-6} (L - 30)(V - 1500)^3 \\
&+ (V - 1500)^4 \times (1{,}4592 \times 10^{-7} + 1{,}1497 \times 10^{-8}T),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&S = \qquad\qquad (6) \\
&36{,}2675 - 1{,}19646\,T + 3{,}38455 \times 10^{-2}T^2 - 1{,}11822 \times 10^{-3}T^3 \\
&+ 3{,}28739 \times 10^{-5}T^4 - 4{,}4552 \times 10^{-7}T^5 \\
&+ (L - 30) \times (1{,}33711 - 4{,}47259 \times 10^{-2}T + 1{,}33715 \times 10^{-3}T^2 \\
&\quad - 3{,}58008 \times 10^{-5}T^3 + 5{,}0496 \times 10^{-7}T^4) \\
&+ P \times (-6{,}3090 \times 10^{-4} + 3{,}4267 \times 10^{-5}T - 1{,}08718 \times 10^{-6}T^2 \\
&\quad + 2{,}0785 \times 10^{-8}T^3 - 1{,}4572 \times 10^{-10}T^4) \\
&+ (L - 30)^2 \times (3{,}2844 \times 10^{-3} - 1{,}9293 \times 10^{-4}T + 6{,}5837 \times 10^{-6}T^2 \\
&\quad - 1{,}1986 \times 10^{-7}T^3) \\
&+ (L - 30)\,P \times (-1{,}7691 \times 10^{-5} + 7{,}9932 \times 10^{-7}T - 1{,}3712 \times 10^{-8}T^2 \\
&\quad + 4{,}036 \times 10^{-11}T^3) \\
&+ P^2 \times (2{,}6942 \times 10^{-8} - 1{,}3535 \times 10^{-9}T + 3{,}9724 \times 10^{-11}T^2 \\
&\quad - 6{,}161 \times 10^{-13}T^3) \\
&+ 1{,}0643 \times 10^{-5} (L - 30)^3 \\
&+ (L - 30)^2\,P \times (5{,}245 \times 10^{-8} - 4{,}930 \times 10^{-9}T + 1{,}0899 \times 10^{-10}T^2) \\
&+ (L - 30)\,P^2 \times (5{,}336 \times 10^{-10} - 2{,}5137 \times 10^{-11}T + 4{,}065 \times 10^{-13}T^2) \\
&+ P^3 \times (-4{,}548 \times 10^{-13} + 1{,}116 \times 10^{-14}T).
\end{aligned}
$$

Diese Auflösungen haben eine recht gute Genauigkeit etwa im Salzgehalts-, Temperatur- und Druckbereich $30‰ \lessapprox S \lessapprox 41‰$, $-3°C \lessapprox T \lessapprox 30°C$ und 0 dbar $\leqslant P \lessapprox 11000$ dbar. Gegenüber vorher mußte der Bereich um $T = -4°C$ wegen geringerer Genauigkeit ausgeschlossen werden. In dem nunmehr festgelegten Bereich sind die Fehler dieser Formeln gegenüber den Ausgangsgleichungen (1), (2) und (3) kleiner als 0,02‰ und 6 dbar. Dabei wurden bei der Nachprüfung in über 2000 Punkten des Bereiches selbst bei Hinzunahme von $S = 29‰$ Abweichungen der Gleichungen (4) und (5) um mindestens 0,015‰ oder 4 dbar in weniger als einem Prozent der Punkte gefunden, und diese liegen alle in der Nähe der Bereichskanten. Im großen und ganzen ist Gl. (4) auf etwa 0,01‰, Gl. (5) auf etwa 3 bis 4 dbar und Gl. (6) auf etwa 0,015‰ genau. Die zusammengenommen weniger als 6% Ausnahmen der untersuchten Punkte liegen alle in den Randzonen. Unangenehm ist nur, daß Gl. (6) in einem engen Temperaturbereich um 0°C an der Wasseroberfläche und in geringer Tiefe, bis zu einem Druck von höchstens 1000 dbar, durchweg um etwa 0,015, bis zu 0,02‰ zu kleine Werte für den Salzgehalt liefert, verglichen mit Gln. (1) und (2). — Physikalisch gesichert ist die Gültigkeit der Formeln nur etwa für $-1°C \leqslant T \lessapprox 27°C$, $0 \leqslant P \leqslant 10000$ dbar und $30‰ \leqslant S \leqslant 37‰$ für Gln. (4) und (5) und $30‰ \leqslant S \leqslant 40‰$ für Gl. (6). Der tatsächliche Gesamtfehler dieser Formeln liegt in diesem Bereich vermutlich unter 0,04‰ und 20 dbar.

Angaben über die partiellen Ableitungen der Größen und Fehlerfortpflanzung

Neben den Größen S, T, P, L und V soll noch die relative Dichte ρ bzw. die Anomalie des spezifischen Volumens δ betrachtet werden. ρ wird als Verhältnis der absoluten

Dichte zu derjenigen von reinem Wasser bei 4° C und Atmosphärendruck definiert, etwas abweichend von dem Zahlenwert in g/cm³, und daraus die Anomalie als $\delta(S, T, P) = 1/\rho(S, T, P) - 1/\rho(35, 0, P)$.

Für die Untersuchung der Fortpflanzung von Meßfehlern auf die indirekt zu messende Anomalie des spezifischen Volumens kann nach HINKELMANN (1963) folgende Näherungsformel benutzt werden:

$$10^5\,\delta = 12{,}3 - 95 \times [0{,}126 - 0{,}053\,T - 0{,}007\,T^2 + 0{,}804 \times (S - 35)] + [0{,}014 \times (S - 35) + 0{,}02\,T] \times P/9{,}80665. \tag{7}$$

Im folgenden werden partielle Ableitungen nach den Größen S, T, P, L und V in den beiden System S, T, P und T, L, V einfach durch einen Index gekennzeichnet, der die Variable angibt, nach der differenziert werden soll. Welches Variablensystem gemeint ist, ist nur bei ρ_T und δ_T nicht eindeutig; hier ist nur das zweite System gemeint, also $\delta_T = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T}\right)_{L,\,V\,=\,\mathrm{const}}$. Im Gegensatz hierzu ist beispielsweise $L_T = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{S,\,P\,=\,\mathrm{const}}$. Wenn die Fehler einer Größe durch ein vorgesetztes Δ gekennzeichnet werden, gilt etwa bei der Bestimmung des Salzgehaltes aus fehlerhaften Messungen der Temperatur, Leitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit:

$$|\Delta S| \leqslant |S_T|\,|\Delta T| + |S_L|\,|\Delta L| + |S_V|\,|\Delta V|. \tag{8}$$

Hinzu kommt der Fehler der benutzten Umrechnungsformel bzw. die Streuung des (nicht ganz eindeutigen) funktionalen Zusammenhanges zwischen den betreffenden Größen. Entsprechende Fehlerfortpflanzungsformeln gelten für P, δ und ρ. Die Toleranzenformeln

$$|\Delta L| \geqslant |L_S|\,|\Delta S| - |L_T|\,|\Delta T| - |L_P|\,|\Delta P|, \tag{9a}$$

$$|\Delta V| \geqslant |V_P|\,|\Delta P| - |V_T|\,|\Delta T| - |V_S|\,|\Delta S| \tag{9b}$$

gestatten die Berechnung von zuzulassenden Meßfehlern ΔL und ΔV bei vorgegebenen, in sinnvollem Verhältnis zueinander stehenden Genauigkeiten der indirekt zu bestimmenden Größen S und P, wenn der zuzulassende Meßfehler ΔT passend gewählt wird; denn es ist $|L_S|\,|V_P| > |L_P|\,|V_S|$. Gemeint ist, daß, wenn ein Fehlerbetrag von mindestens $|\Delta S|$ bzw. $|\Delta P|$ entsteht und die Fehlerbeträge der beiden anderen Größen nicht größer als $|\Delta T|$ und $|\Delta P|$ bzw. $|\Delta S|$ werden, dies auf einen Meßfehlerbetrag $|\Delta L|$ bzw. $|\Delta V|$ zurückzuführen ist, der notwendigerweise mindestens so groß ist wie die jeweilige rechte Seite. Auch ein gleichzeitiges Überschreiten von $|\Delta S|$ und $|\Delta P|$ ist wegen der erfüllten Determinantenbedingung nur dadurch möglich, daß wenigstens einer der Werte $|\Delta L|$ und $|\Delta V|$ größer ist als die entsprechende rechte Seite. (Das beweist man indirekt, indem man die Absolutbeträge des S-, P- und T-Fehlers in die maximal zulässigen Beträge und die Differenzen gegenüber diesen zerlegt und die Annahme, daß die Differenzen außer bei T positiv seien, zum Widerspruch gegen die Determinantenbedingung führt.) Es genügt daher sicher, Meßgenauigkeiten einzuhalten, die sich aus diesen Formeln mit den Gleichheitszeichen ergeben. Jedoch erhält man hiermit unnötig kleine Toleranzen. Man darf aber $|L_T|$ und $|V_T|$, die gleich $|L_S S_T + L_P P_T|$ und $|V_S S_T + V_P P_T|$ sind, durch $|L_S|\,|S_T| - |L_P|\,|P_T|$ und $|V_P|\,|P_T| - |V_S|\,|S_T|$ ersetzen, weil neben der Determinantenbedingung $|L_S|\,|V_P| > |L_P|\,|V_S|$ noch $L_S L_P V_S V_P \geqslant 0$, das ist zusammengefaßt $L_P P_L \leqslant 0$, gilt, und dies ist vorteilhaft wegen $L_S L_P S_T P_T > 0$. Setzt man nämlich in Ungleichung (8) und der analogen für den Druck die wahren

Fehlerbeträge $|\Delta L|$ und $|\Delta V|$ kleiner als die aus den geänderten Gln. (9) im angegebenen Sinn berechneten Werte, so findet man unter Berücksichtigung der genannten Bedingungen die Genauigkeitsforderungen für S und P erfüllt. Als Beispiel soll die Fehlerfortpflanzung bei Normalwasser im Normalzustand betrachtet werden. Hierfür gilt etwa:

$L_T = 0{,}87,\ L_S = 0{,}75,\ L_P = 0{,}00047;$
$L_T/L = 0{,}030,\ L_S/L = 0{,}026,\ L_P/L = 1{,}6 \times 10^{-5};$
$V_T = 4{,}6,\ V_S = 1{,}4,\ V_P = 0{,}0163;$
$-L_S S_T + L_P P_T = 0{,}69,\ (-L_S S_T + L_P P_T)/L = 0{,}024,\ V_S S_T - V_P P_T = 1{,}7;$
$S_T = -1{,}03,\ S_L = 1{,}4,\ LS_L = 41,\ S_V = -0{,}040;$
$P_T = 190,\ P_L = -120,\ LP_L = -3500,\ P_V = 65;$
$\delta_T = 0{,}00084,\ \delta_L = 0{,}00107,\ L\delta_L = -0{,}031,\ \delta_V = 3{,}05 \times 10^{-5};$
$\rho_T \approx -0{,}0018,\ \rho_L \approx 0{,}00055,\ L\rho_L \approx 0{,}016,\ \rho_V \approx 0{,}00028.$

Der zur Berechnung von ρ_T, ρ_L und ρ_V benötigte Wert von ρ_P wurde aus der Schallgeschwindigkeit berechnet. (Zur genauen Berechnung braucht man noch die ungefähren Werte der Dichte, der spezifischen Wärme und des Wärmeausdehnungskoeffizienten.) Für $|\Delta T| = 10^{-2}$, $|\Delta L/L| = 2 \times 10^{-4}$ und $|\Delta V| = 0{,}1$ erhält man $|\Delta S| < 0{,}025$, $|\Delta P| < 10$, $10^5|\Delta\delta| < 2$ und $10^5|\Delta\rho| \lesssim 5$. Verschärft man die Genauigkeitsforderungen zu $|\Delta T| = 5 \times 10^{-3}$, $|\Delta S| = 10^{-2}$ und $|\Delta P| = 5$, so ergeben sich nach den Ungleichungen (9) die Toleranzen $|\Delta L/L| = 3 \times 10^{-5}$ und $|\Delta V| = 0{,}045$. Die tatsächlich zulässigen Meßfehler sind aber nach den modifizierten Toleranzenformeln $|\Delta L/L| = 6 \times 10^{-5}$ und $|\Delta V| = 0{,}06$, und hiermit wird $10^{-5}|\Delta\delta| < 1$.

Im Bereich $-4 \leqslant T \leqslant 30$, $29 \leqslant S \leqslant 41$, $0 \leqslant P \leqslant 11000$ gilt nach Gln. (1) bis (7) etwa:

$21 < L < 70,\ 1400 < V < 1750;$
$0{,}65 < L_T < 1{,}25,\ 0{,}65 < L_S < 1{,}65,\ 0{,}00015 < L_P < 0{,}00055;$
$0{,}017 < L_T/L < 0{,}032,\ 0{,}021 < L_S/L < 0{,}032,\ 2{,}5 \times 10^{-6} < L_P/L < 2 \times 10^{-5};$
$1{,}5 < V_T < 5,\ 1 < V_S < 1{,}5,\ 0{,}015 < V_P < 0{,}02;$
$0{,}5 < -S_T < 1{,}4,\ 0{,}6 < S_L < 1{,}7,\ 32 < LS_L < 50,\ 0{,}006 < -S_V < 0{,}055;$
$65 < -P_T < 230,\ 40 < -P_L < 150,\ 2000 < -LP_L < 4500,\ 53 < P_V < 70;$
$0{,}0007 < \delta_T < 0{,}0015,\ 0{,}0004 < -\delta_L < 0{,}0013,\ 0{,}019 < -L\delta_L < 0{,}04,$
$-3 \times 10^{-6} < \delta_V < 6 \times 10^{-5}.$

ρ_P erreicht Werte bis zu etwa 5×10^{-6}, während die Ableitungen von $1/\rho$ nach T und S im System T, S, P mit denen von δ übereinstimmen. Nachfolgend sind rohe Näherungen für die partiellen Ableitungen aufgeführt. Bei den Ableitungen im System T, S, P sind jedoch für große Werte von P nicht mehr große Werte von T und extreme Werte von S berücksichtigt, weil in den Weltmeeren in großer Tiefe keine größeren Bereiche mit warmem Wasser oder stark von $35^0/_{00}$ abweichenden Salzgehalten zu erwarten sind. Die übrigen Formeln sind nur den 27 Punkten angepaßt, in denen jede der Größen S, T und P entweder einen der beiden extremen Werte oder den mittleren Wert hat.

$$\begin{aligned}
L_T &\approx 0{,}86 + 6{,}5 \times 10^{-3}T + 2{,}5 \times 10^{-2}(S - 35),\\
L_S &\approx 0{,}75 + 2{,}4 \times 10^{-2}T + 8 \times 10^{-6}P,\\
L_P &\approx 4{,}5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-8}T^2 + 9 \times 10^{-6}(S - 35) - 2{,}5 \times 10^{-8}P\\
&\quad + 1{,}5 \times 10^{-10}TP - 5 \times 10^{-10}(S - 35)\,P;\\
L_T/L &\approx 2{,}8 \times 10^{-2} - 3{,}5 \times 10^{-4}T,\\
L_S/L &\approx 2{,}6 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-4}(S - 35),
\end{aligned}$$

$$L_P/L \approx (1{,}6 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-7}T - 9 \times 10^{-10}P + 1{,}8 \times 10^{-11}TP) \times [1 - 6 \times 10^{-3}(S - 35)];$$
$$V_T \approx 4{,}6 - 9 \times 10^{-2}T - 6{,}5 \times 10^{-5}P + 2{,}2 \times 10^{-6}TP,$$
$$V_S \approx 1{,}4 - 10^{-2}T,$$
$$V_P \approx 1{,}65 \times 10^{-2} + 1{,}8 \times 10^{-7}P - 10^{-8}TP;$$
$$S_T \approx -1{,}05 + 1{,}25 \times 10^{-2}T - 5 \times 10^{-4}(70 - T)(S - 35),$$
$$S_L \approx 1{,}45 - 4 \times 10^{-2}T + 5 \times 10^{-4}T^2 + 5 \times 10^{-3}(S - 35) - 5 \times 10^{-7}(35 - T)P,$$
$$LS_L \approx 41 + 1{,}3 \times (S - 35),$$
$$S_V \approx -[4 \times 10^{-2} - 3{,}4 \times 10^{-6}P + 8 \times 10^{-11}P^2 - 9 \times 10^{-8}(12000 - P)T + 1{,}2 \times 10^{-9}(10000 - P)T^2] \times [1 + 2{,}5 \times 10^{-2}(S - 35)];$$
$$P_T \approx -185 + 3{,}5\,T + 5 \times 10^{-2}(70 - T)(S - 35) + 2 \times 10^{-4}(25 - T)P,$$
$$P_L \approx -120 + 3{,}75\,T - 4 \times 10^{-2}T^2 - 0{,}7 \times (S - 35) + 8 \times 10^{-5}(30 - T)P,$$
$$LP_L \approx -2600 - 100 \times (S - 35) - 1{,}5 \times 10^{-3}(20000 - P)(30 - T),$$
$$P_V \approx 61 + 5 \times 10^{-5}(T - 15)(P - 3000);$$
$$10^5\delta_T \approx 87 + 2{,}1 \times (S - 35) + 4{,}5 \times 10^{-4}P - [0{,}4 + 2{,}5 \times 10^{-2}(S - 35) - 1{,}5 \times 10^{-5}P] \times T + 2 \times 10^{-2}T^2,$$
$$10^5\delta_L \approx -3{,}3 \times 10^{-7}(60 - T)(170 - S)(40000 - P),$$
$$10^5 L\delta_L \approx -3200 - 90 \times (S - 35) + 6 \times 10^{-2}P,$$
$$10^5\delta_V \approx 3{,}1 + 0{,}13 \times (S - 35) - 3{,}2 \times 10^{-4}P + 10^{-8}P^2 + 6 \times 10^{-6}(P + 10000)T.$$

Geht man von Messungen der Temperatur, der Leitfähigkeit und des Druckes aus, so sind bei der Fehlerrechnung statt S_T, S_L und S_V die Größen $(\partial S/\partial T)_{L,P} = S_T - S_V P_T/P_V$, $(\partial S/\partial L)_{T,P} = S_L - S_V P_L/P_V$ und $(\partial S/\partial P)_{T,L} = S_V/P_V$ zu verwenden. Während $(\partial S/\partial P)_{T,L}$ sich aus S_V durch einfache Division ergibt, ist bei den anderen Größen eine kleine additive Korrektur anzubringen: $(\partial S/\partial L)_{T,P}$ ist um weniger als 10% des Wertes kleiner als S_L, $(\partial S/\partial T)_{L,P}$ dem Betrage nach etwas größer als S_T, und zwar bis zu 15%.

Die vorliegende Arbeit ist im wesentlichen die Zusammenfassung eines Teiles der Dissertation des Verfassers aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Kiel vom Jahre 1968. Der Verfasser möchte seinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kroebel, für die interessante Aufgabenstellung danken.

Literaturverzeichnis

Bradshaw, A. und K. E. Schleicher (1965): The effect of pressure on the electrical conductance of sea water. Deep-Sea Research **12**, 151—162.

Hinkelmann, H. (1963): Die Ermittlung der Dichte des Seewassers in situ aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, des Druckes und der Temperatur. Habilitationsschrift, Kiel.

Kroebel, W. und J. Wick (1963): Registrierungen in situ im Nordatlantik mit der Bathysonde und einem neuen Meßgerät für Schallgeschwindigkeit im Meerwasser mit extrem hoher Genauigkeit. Kieler Meeresforsch. **19** (2), 133—141.

National Institute of Oceanography of Great Britain and UNESCO (1966): International oceanographic tables (for converting conductivity ratio to salinity of sea water). Wormley, Paris.

Siedler, G. (1966): Die Bestimmung der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von Seewasser bei wachsendem Druck mit Hilfe eines Nomogrammes. Kieler Meeresforsch. XXII, 1, 39—41.

UNESCO (1962): Report of Joint Panel on the Equation of State of Sea Water. NS/9/114B. Paris, 4 December 1962.

Wilson, W. D. (1960): Equation for the Speed of Sound in Sea Water. J. Acoust. Soc. Am. **32**, 10, 1357.