

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1913. Heft I

Januar- bis Märzszung

München 1913

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

Über die Temperaturänderung von Luft bei Expansion ohne äussere Arbeitsleistung bei Drucken bis zu 150 Atmosphären und Temperaturen von + 250 bis - 55° C.

Vorläufige Mitteilung.

Von F. Noell.

Mit 2 Tafeln.

Vorgelegt von C. v. Linde in der Sitzung am 1. Februar 1913.

Die Temperaturänderung, die ein Gas bei der Expansion ohne äussere Arbeitsleistung erfährt, ist eine zuerst von Thomson und Joule¹⁾ für Luft und Wasserstoff (bei Drucken bis zu 6 Atmosphären und Temperaturen von 0° bis 100° C) beobachtete Erscheinung, die deshalb auch Thomson-Joule-Effekt genannt wird. Mit Rücksicht auf die hohe wissenschaftliche und technische Bedeutung dieser Fragen wird seit einer Reihe von Jahren im Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule in München eine systematische Untersuchung des Thomson-Joule-Effekts bezüglich seiner Abhängigkeit von Druck und Temperatur innerhalb weiterer Grenzen vorgenommen.

Die beiden englischen Forscher hatten ihre Versuche durch die Formel ausgedrückt

$$dT = a \left(\frac{273}{T} \right)^2 \cdot dp,$$

¹⁾ Thomson und Joule, On the Thermal Effects. Phil. Trans. 1853, 1854, 1862.

wobei dp der Druckunterschied vor und hinter der Drosselstelle a eine von der Natur des Gases abhängige Konstante und T die absolute Temperatur des Gases vor Eintritt in die Drosselstelle bedeutet. In einer Versuchsreihe in obengenanntem Laboratorium hatte Dr. Vogel¹⁾ bei Zimmertemperatur ($+10^{\circ}$) festgestellt, daß dieses a keine Konstante ist, sondern linear mit dem Druck abnimmt, wofür er die Beziehung aufstellte $a = a - bp$, wobei er $a = 0,268$, $b = 0,00085$ fand. Anschließend hieran wurden nunmehr die Untersuchungen auf weitere Temperaturen ausgedehnt und der Kühleffekt bei acht verschiedenen Temperaturen zwischen $+250^{\circ}$ und -50° untersucht. Die vorliegende Mitteilung enthält die Wiedergabe dieser Versuchsergebnisse, sowie eine Formel, durch die alle Resultate auszudrücken versucht wurde. Die Versuche zeigten, daß die lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bis zu 150 Atmosphären bei allen untersuchten Temperaturen besteht, und sich für jede Temperatur eine Gleichung von der Form $a = a - bp$ aufstellen läßt. Jedoch ergab sich, daß sowohl „ a “ wie „ b “ selbst wieder eine Funktion der Temperatur sind und mit steigender Temperatur abnehmen.

Die zu der Untersuchung benötigten Mittel verdankt das Laboratorium der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Wiesbaden.

Die vorhandene Kompressionsanlage und der von Dr. Vogel konstruierte Durchströmapparat konnte unverändert benützt werden. Dagegen war es erforderlich, den Thermostaten zur Erzielung von hohen Temperaturen einem Umbau zu unterziehen, sowie einen Kühlapparat zur Erzielung der tiefen Temperaturen zu schaffen.

Der Grundgedanke der Untersuchung war folgender: Es sollte die Luft einen Kreislauf beschreiben und hierbei bei den

¹⁾ Dr. Emil Vogel, „Über die Temperaturänderung von Luft beim Strömen durch eine Drosselstelle“. Sitzungsber. der K. Bayer. Akad. der Wissensch., math.-phys. Kl., 1909 und Dissert., München 1910, sowie Mitteilungen über Forschungsarbeiten des Vereins Deutscher Ingenieure, Nr. 108/109.

verschiedenen absoluten Drucken eine konstante Druckdifferenz von 6, 8 oder 10 Atmosphären aufrecht erhalten werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß ein Whitehead-Kompressor die Luft nach der Hochdruckseite des Durchströmapparates pumpte und die Luft von der Niederdruckseite wieder ansaugte. Zwischen Hoch- und Niederdruckseite mußte die Luft einen Asbest-Drosselstopfen passieren. Nachdem der Kompressor acht Stahlflaschen von je 30 Liter Inhalt, die je zur Hälfte der Hoch- und Niederdruckseite des Durchströmapparates vorgeschaltet waren, auf den gewünschten Druck gebracht hatte, wurde der Luftkreislauf durch den Durchströmapparat eingeschaltet. Vor und hinter dem Drosselstopfen waren zur Temperaturmessung der Luft Platinwiderstandsthermometer angebracht. Der Druck auf der Hoch- und auf der Niederdruckseite wurde durch Federmanometer gemessen, wogegen die Druckdifferenz zwischen beiden Seiten direkt durch ein Differential-Quecksilbermanometer bestimmt wurde, bei dem die Höhe der Quecksilbersäule durch einen elektrischen Kontakt angezeigt war.

Zur Herstellung der Anfangstemperaturen, mit denen die Luft in den Durchströmapparat eintrat, kamen drei verschiedene Vorrichtungen in Anwendung. Zur Erzielung von Temperaturen von über 0° diente ein Ölthermostat, der sowohl durch Gas als auch durch elektrische Heizkörper geheizt werden konnte. Bei Temperaturen bis 100° genügte die elektrische Heizung allein, während bei den höheren Temperaturen die Hauptheizung durch Gas erfolgte und die elektrische Heizung nur zur Regulierung der Badtemperatur benützt wurde. Zur Herstellung von 0° wurde fein zerschlagenes Eis benützt, das sich zusammen mit Wasser in einem Holzbottich befand. Sowohl in den Ölthermostaten wie in den Eisbottich wurde der Durchströmapparat einfach hineingehängt. Auch eine 12 m lange Rohrschlange, die die Luft vor Eintritt in den Durchströmapparat durchströmen mußte, befand sich in den Temperaturbädern.

Wesentlich größere Schwierigkeiten bot die Herstellung der tiefen Temperaturen. Hierzu wurde die Verdampfungstem-

peratur tiefsiedender Flüssigkeiten verwendet. Da diese Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur unter hohem Druck stehen, so war es erforderlich, den Durchströmapparat druckdicht in einen eisernen Behälter einzubauen, der den Kühlstoff in flüssigem Zustand aufnahm. Es wurde zuerst versucht, durch Verdampfen von Stickoxydul eine Temperatur von $-87,9^{\circ}$ zu erzielen, doch gelang es bei der relativ geringen Verdampfungswärme des Stickoxyduls von 59,5 Kalorien bei 0° C nicht, die infolge der großen Temperaturdifferenz zwischen dem Apparat und der Außenluft eintretenden Kälteverluste zu decken. Es konnte daher weder die Temperatur von -88° noch bei einer etwas höheren Temperatur ein Dauerzustand erzielt werden. Die tiefste Temperatur wurde dann auf -55° beschränkt und dieselbe durch Verdampfen von flüssiger Kohlensäure bei ca. 5 Atmosphären Druck erreicht. Auch hier benötigte die Erzielung der zum Versuch erforderlichen stundenlangen Konstanz der Temperatur ein großes Maß von Aufmerksamkeit und Erfahrung. Eine Zwischentemperatur von -34° wurde durch das Verdampfen von flüssigem Ammoniak bei Atmosphärendruck erreicht. Bei der großen Verdampfungswärme dieses Gases von ca. 300 Kalorien konnte der Dauerzustand genügend leicht stundenlang aufrecht erhalten werden. Bei den Versuchsreihen unter 0° wurde ein Gegenstromapparat benutzt, um die den Apparat verlassende kalte Luft zur Abkühlung der dem Apparat zuströmenden warmen Luft zu verwenden.

Zur Messung der Temperatur waren wie oben erwähnt Widerstandsthermometer eingebaut. Die Messung des Widerstands erfolgte nach der von Kohlrausch angegebenen Methode des übergreifenden Nebenschlusses mittels eines Edelmannschen Differential-Galvanometers und geeichter Normalwiderstände. Die verwendete Schaltung ermöglichte es in einfacher Weise nacheinander, die Temperatur auf Hochdruckseite, auf Niederdruckseite und direkt die Differenz der beiden Temperaturen zu messen. Es wurden zwei Platinwiderstandsspulen verwendet, die in Glasrohre eingeschmolzen waren, um eine Beschädigung der Widerstände, die beim Vorversuch bei hohen Tempera-

turen eingetreten war, zu verhindern. Von beiden Widerstandsspulen wurde die sogenannte Platinkonstante δ durch Messen der Widerstände bei 0° bei der Siedetemperatur des Wassers und der Siedetemperatur des Schwefels bestimmt. Diese Platinkonstante ist eine für jede Platinsorte verschiedene aber stets unveränderliche Größe, welche nach dem Vorgang von Callendar¹⁾ zur Bestimmung der Temperatur aus dem Widerstande dient.

Nach Callendar bestehen nämlich zwischen Widerstand und Temperatur folgende Beziehungen:

$$t_p = 100 \frac{W_t - W_0}{W_{100} - W_0}$$

und

$$t - t_p = \delta \left\{ \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \left(\frac{t_p}{100} \right) \right\},$$

hierbei bezeichnet t_p die sogenannte Platintemperatur W_t , W_0 und W_{100} bzw. die Widerstände bei t° , 0° , und 100° C. Die erste Gleichung ergibt die Platintemperatur, während aus der zweiten Gleichung die Abweichung der wahren Temperatur von der Platintemperatur bestimmt wird.

Bei den beiden verwendeten Widerstandsthermometern ergaben sich folgende Platinkonstanten:

$$\delta_1 = 1,5046$$

$$\delta_2 = 1,5571.$$

In den folgenden acht Zahlentafeln sind die Versuchsergebnisse numerisch angegeben. In den Zahlentafeln enthalten Reihe 1 das Datum der Versuche, Reihe 2 die Einströmungstemperaturen t_e auf Hochdruckseite, Reihe 3 die arithmetischen Mittel der absoluten Drucke von Hoch- und Niederdruckseite, Reihe 4 die Druckdifferenzen Δp zwischen Hoch- und Niederdruckseite, Reihe 5 die bei diesen Druckdifferenzen eingetretenen Abkühlungen, während in Reihe 6 diese Abkühlungen auf 1 kg/cm^2 Druckdifferenz und auf die mittlere Temperatur der ganzen Versuchsreihe reduziert sind.

¹⁾ Callendar, Phil. Trans. 1891.

Zahlentafel 1. Versuche bei $-55,4^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{-55,4^{\circ}}$
26. V. 11	-55,72	121,3	5,96	1,385	0,232
26. V. 11	-56,29	96,7	5,96	1,692	0,283
31. V. 11	-56,20	145,6	5,99	1,164	0,194
1. VI. 11	-55,93	145,4	6,01	1,152	0,192
2. VI. 11	-55,48	72,0	6,00	1,967	0,328
2. VI. 11	-56,08	48,2	6,00	2,203	0,366
21. VI. 11	-55,42	48,2	5,95	2,165	0,364
21. VI. 11	-55,07	23,0	5,97	2,366	0,397
22. VI. 11	-51,66	23,1	5,98	2,313	0,400
1. VII. 11	-54,89	22,5	5,96	2,360	0,398
7. XI. 11	-56,18	75,2	5,96	1,947	0,326

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{-55,4^{\circ}} = 0,441 - 0,00167 \cdot p$.

Zahlentafel 2. Versuche bei $-34,0^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{-34,0^{\circ}}$
19. IX. 11	-33,80	23,0	5,95	2,052	0,346
22. IX. 11	-34,03	23,5	5,94	2,052	0,345
26. IX. 11	-33,95	95,8	5,99	1,530	0,256
26. IX. 11	-33,89	72,5	5,96	1,705	0,286
26. IX. 11	-33,79	47,3	5,96	1,885	0,317
5. X. 11	-34,16	120,3	5,96	1,219	0,205
5. X. 11	-34,12	96,7	5,98	1,515	0,253
6. X. 11	-34,08	145,0	5,97	1,125	0,189
6. X. 11	-34,08	120,3	5,98	1,219	0,202
6. X. 11	-34,05	145,1	5,99	1,121	0,187
7. X. 11	-34,18	72,5	5,96	1,705	0,286
7. X. 11	-34,07	48,2	5,96	1,872	0,314

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{-34,0^{\circ}} = 0,379 - 0,00135 \cdot p$.

Zahlentafel 3. Versuche bei $-0,6^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{-0,6^{\circ}}$
22. III. 12	-0,53	149,8	7,97	1,197	0,150
22. III. 12	-0,57	126,2	7,98	1,346	0,169
22. III. 12	-0,59	101,0	7,84	1,498	0,189
22. III. 12	-0,60	75,3	7,95	1,701	0,214
23. III. 12	-0,69	50,2	7,97	1,858	0,233
23. III. 12	-0,75	25,4	7,98	1,975	0,247
26. III. 12	-0,50	149,4	7,95	1,212	0,153
26. III. 12	-0,52	99,8	7,95	1,543	0,194
26. III. 12	-0,61	51,0	7,95	1,798	0,226
26. III. 12	-0,66	25,4	7,99	1,965	0,246
26. III. 12	+0,85	25,6	5,96	1,468	0,249

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{-0,6^{\circ}} = 0,268 - 0,000775 \cdot p$.

Zahlentafel 4. Versuche bei $+49,2^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{+49,2^{\circ}}$
6. II. 12	48,92	75,1	7,96	1,252	0,157
6. II. 12	49,41	50,4	7,96	1,350	0,170
13. II. 12	49,40	25,3	7,93	1,437	0,181
8. III. 12	49,73	148,9	7,96	0,937	0,118
8. III. 12	49,52	99,0	7,96	1,131	0,142
8. III. 12	49,43	50,5	7,94	1,338	0,169

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{+49,2^{\circ}} = 0,193 - 0,000539 \cdot p$.

Zahlentafel 5. Versuche bei $+99,5^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{+99,5^{\circ}}$
17. I. 12	100,14	150,0	5,97	0,499	0,083
5. II. 12	99,47	76,6	7,98	0,897	0,113
12. II. 12	99,58	50,3	7,99	0,953	0,119
12. II. 12	99,49	25,0	7,98	1,004	0,126
6. III. 12	99,48	150,1	7,94	0,778	0,098
6. III. 12	99,26	100,0	7,96	0,809	0,102
6. III. 12	99,32	50,6	7,94	0,949	0,120

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{+99,5^{\circ}} = 0,134 - 0,000290 \cdot p$.

Zahlentafel 6. Versuche bei $+149,7^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{+149,7^{\circ}}$
18. I. 12	149,84	151,0	8,01	0,370	0,046
18. I. 12	149,93	126,0	8,05	0,436	0,054
3. II. 12	149,53	76,5	7,95	0,606	0,076
3. II. 12	149,61	51,6	7,96	0,624	0,078
5. II. 12	149,83	101,9	7,95	0,547	0,069
12. II. 12	149,63	25,3	7,95	0,698	0,088

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{+149,7^{\circ}} = 0,098 - 0,000337 \cdot p$.

Zahlentafel 7. Versuche bei $+199,3^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{+199,3^{\circ}}$
1. II. 12	198,04	154,3	7,97	0,259	0,032
1. II. 12	199,19	125,8	7,95	0,276	0,035
1. II. 12	199,50	101,5	7,98	0,294	0,037
1. II. 12	199,60	101,4	5,95	0,225	0,038
1. II. 12	198,67	76,6	7,97	0,323	0,041
12. II. 12	199,62	50,5	7,98	0,393	0,049
15. II. 12	199,80	25,2	7,97	0,355	0,045

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{+199,3^{\circ}} = 0,051 - 0,000123 \cdot p$.

Zahlentafel 8. Versuche bei $+249,9^{\circ}\text{C}$.

1	2	3	4	5	6
Datum	t_e	$\frac{p_1 - p_2}{2}$	Δp	ΔT	$\alpha_{+249,9^{\circ}}$
8. II. 12	249,94	149,7	7,97	0,010	0,001
8. II. 12	249,74	124,7	7,96	0,034	0,004
8. II. 12	249,65	100,4	7,98	0,052	0,007
8. II. 12	249,65	75,0	7,97	0,080	0,010
10. II. 12	249,96	50,3	7,98	0,060	0,008
10. II. 12	249,93	25,2	7,94	0,124	0,014
11. III. 12	249,80	50,2	7,94	0,109	0,014
14. III. 12	249,91	150,2	7,94	0,060	0,007
14. III. 12	249,75	100,3	7,98	0,037	0,011

Gleichung für lineare Abhängigkeit des Kühleffekts vom Druck bei konstanter Temperatur: $\alpha_{+249,9^{\circ}} = 0,016 - 0,000084 \cdot p$.

Aus den angegebenen Werten des Kühleffekts wurde nachstehende Formel entwickelt:

$$a = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{50,1 + 0,0297 \cdot p}{T} + \frac{14830 - 1,674 \cdot p}{T^2} + \frac{366000 - 19093 \cdot p}{T^3} - (0,122 + 0,0000157 \cdot p).$$

In der Kurventafel 1 sind die Versuchspunkte und die aus obiger Gleichung sich ergebenden geradlinigen Isothermen des Kühleffekts aufgetragen. Es ist zu ersehen, daß zwischen $+200^{\circ}$ und -50° die Gleichung mit den Versuchspunkten ziemlich gut übereinstimmt, während dies bei $+250^{\circ}$ nicht mehr der Fall ist. In Kurventafel 2 sind die Werte, die man aus obiger Formel für $a = 0$ erhält, zusammengestellt mit den sogenannten Inversionskurven oder Nullkurven, wie sie Porter¹⁾ aus der van der Waalschen Zustandsgleichung und einer von Dieterici aufgestellten berechnet. Die sogenannte Nullkurve teilt die $T - p$ Ebene in zwei Teile. Innerhalb des von der Kurve umschlossenen Ebenenstückes ist der Kühleffekt positiv und es tritt bei Drosselung Abkühlung des Gases ein, außerhalb der Nullkurve ist der Kühleffekt negativ, es tritt Erwärmung ein. Der Vergleich der aus der Formel, die aus den Versuchen gewonnen wurde, berechneten Nullkurve mit jenen, die den beiden Zustandsgleichungen entsprechen, zeigt, daß bis zu Temperaturen von etwa $+100^{\circ}$ C die erste Kurve in der Nähe der beiden anderen verläuft, während bei höheren Temperaturen keinerlei Übereinstimmung mehr besteht.

¹⁾ Porter, Phil. Mag. 1906.



