

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXXV. Jahrgang 1905.

München

Verlag der K. B. Akademie der Wissenschaften
1906.

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

Über die spezifische Wärme C_p des überhitzten Wasserdampfes für Drucke bis 8 Atmosphären und Temperaturen bis 350° C.

Von **Oscar Knoblauch** und **Max Jakob**.

(Eingelaufen 20. Dezember.)

(Mit Tafel II.)

Bei der stetig wachsenden Verwendung des überhitzten Wasserdampfes gewinnen alle physikalischen Eigenschaften desselben ein zunehmendes Interesse. Deshalb wurde im Laboratorium für technische Physik der K. Technischen Hochschule München das spezifische Volumen des Wasserdampfes eingehend untersucht, und es sind dann auf Grund der dabei erhaltenen Beobachtungsergebnisse von R. Linde¹⁾ die thermischen Eigenschaften des Dampfes vom Standpunkt der Thermodynamik behandelt worden. Von besonderer Wichtigkeit war dabei das theoretisch abgeleitete Resultat, daß bei unverändertem Druck die spezifische Wärme C_p vom Sättigungszustande an mit steigender Temperatur kleiner wird, daß sie dagegen für eine gegebene Temperatur mit wachsendem Drucke zunimmt. Hiedurch war eine Gesetzmäßigkeit für C_p festgelegt und der bisher herrschenden Unsicherheit²⁾ über die

¹⁾ R. Linde, Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgegeben vom Verein deutscher Ingenieure, Heft 21; im Auszuge mitgeteilt i. d. Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 49, S. 1697 und 1743, 1905.

²⁾ Vgl. z. B. die historische Zusammenstellung in Zeuners Technischer Thermodynamik Bd. I, S. 137 ff., 1900 oder die umfassende Abhandlung von Weyrauch, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 48, S. 24 und 50, 1904.

Abhängigkeit von C_p von Druck und Temperatur ein Ende gemacht. Gleichzeitig mit der Abhandlung von R. Linde erschien eine experimentelle Bestimmung von C_p durch H. Lorenz,¹⁾ in welcher die von Linde abgeleitete Gesetzmäßigkeit qualitativ bestätigt wurde, während quantitativ nicht unbeträchtliche Differenzen zwischen den von Linde berechneten und den von Lorenz beobachteten Werten bestehen.

Aus diesem Grunde wurde eine im Laboratorium für technische Physik München damals bereits in Angriff genommene Experimentalarbeit über C_p nicht unterbrochen, sondern noch etwa $1\frac{1}{2}$ Jahre lang weitergeführt. Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchung, für die der Verein deutscher Ingenieure in dankenswerter Weise die Mittel zur Verfügung stellte, soll in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure und in den von demselben herausgegebenen „Mitteilungen über Forschungsarbeiten“ demnächst erfolgen. An dieser Stelle seien nur die wichtigsten Ergebnisse kurz mitgeteilt.

Durchführung der Versuche: Der Wasserdampf wurde einem Dampfkessel entnommen, mittels Wasserabscheider entwässert und dann durch einen vertikalen, zylindrischen, etwa 4 Meter langen ersten Überhitzer geleitet. Dieser enthielt elektrische Heizkörper, denen der Strom einer Gleichstrommaschine zugeführt wurde, und lieferte homogen überhitzten Dampf. Der ihm entnommene Dampf trat mit einer bestimmten Anfangstemperatur t_1 in eine Kupferschlange, die sich in einem Ölbad befand. Durch einen elektrischen Heizkörper, der vom städtischen Netz mit Gleichstrom gespeist wurde, konnte das Ölbad geheizt und durch seine Vermittlung der Dampf in der Kupferschlange weiter überhitzt werden. Er verließ mit einer bestimmten Endtemperatur t_2 diesen zweiten Überhitzer und wurde in einen Kondensator geleitet.

Die von dem Dampfe während des Durchströmens der

¹⁾ H. Lorenz, Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgeg. vom Verein deutscher Ingenieure, Heft 21; Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 48, S. 698, 1904.

Spirale aufgenommene Wärme ist die Differenz der dem Ölbade im ganzen zugeführten elektrischen Energie und der durch Ausstrahlung u. s. w. verloren gegangenen Wärme. Dieser Wärmeverlust wurde in einer Nachperiode in der Weise bestimmt, daß unmittelbar nach der Abstellung der Dampfzufuhr die Heizenergie gemessen wurde, welche zur Konstanthaltung der Öltemperatur nötig war.

Aus der stündlich hindurchströmenden Dampfmenge, dem Betrage der erzielten Überhitzung ($t_2 - t_1$) und der vom Dampf aufgenommenen Wärme berechnet sich dann die spezifische Wärme C_p des Dampfes.

Bei unseren Versuchen betrug das Dampfgewicht im Mittel 40 kg pro Stunde, die erzielte Überhitzung ($t_2 - t_1$) im Mittel 40° ; die Versuche wurden bei absoluten Drucken von 2, 4, 6 und 8 kg/cm² angestellt und bei Temperaturen, die in Intervallen von ungefähr 50° von der Sättigungstemperatur bis zu 350° C. anstiegen.

Versuchsergebnisse: Die Resultate unserer Untersuchung sind in der beigegebenen Kurventafel zur Darstellung gebracht. Die Kurven sind durch die Punkte hindurchgelegt, welche je bei den Drucken 2, 4, 6, 8 kg/cm² beobachtet worden sind. So entstand das vorliegende Isobaren-System, in dem die spezifischen Wärmen C_p als Ordinaten, die Temperaturen t als Abszissen eingetragen sind. Bei der graphischen Interpolation wurde einerseits darauf geachtet, daß die Abweichung der einzelnen beobachteten Punkte von der ausgleichenden Kurve möglichst klein war; andererseits wurde bei dem Aufzeichnen jeder einzelnen Kurve auch der Verlauf der anderen drei Kurven berücksichtigt. Diese Rücksichtnahme ist stets geboten, wenn es sich nicht um den Entwurf einer Einzelkurve, sondern um den einer Kurvenschar handelt. Im vorliegenden Falle ist ihre Bedeutung die, daß man nicht nur die Beobachtungen von gleichem Druck aber anderer Temperatur, sondern auch die Beobachtungen von gleicher Temperatur aber anderem Druck der graphischen Darstellung zu Grunde legen muß. Dieses gegenseitige Abgleichen der Isobaren

ist selbstverständlich nur innerhalb enger Grenzen zulässig und wurde beim Zeichnen der Kurven nur bis zum Höchstbetrage von 0,5% des absoluten Wertes vorgenommen. Man erhielt dabei zwanglos eine Schar von Kurven, von welchen die Versuchspunkte im Mittel nur um 0,5%, im ungünstigsten Falle um 1% des Absolutwertes abweichen. Wir halten den Schluß für gestattet, daß der benutzten Beobachtungsmethode prinzipielle Fehler anhaften müßten, wenn man den Beobachtungen nicht eine Genauigkeit von etwa 1% zusprechen dürfte. Somit scheint durch unsere Versuche die zweite Dezimale des Wertes von C_p in unserem Beobachtungsbereich festgelegt zu sein.

Der Anblick der Kurven zeigt, daß vom Sättigungszustande an C_p bis etwa 250° C. mit zunehmender Temperatur kleiner, mit zunehmendem Drucke größer wird. Wir finden also in diesem Bereiche eine Bestätigung der theoretischen Voraussagung von R. Linde und eine qualitative Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Experimentaluntersuchung von H. Lorenz. Quantitativ weichen unsere Werte um nur einige Prozente von den Lindeschen ab, bleiben dagegen zumeist weit unter den von Lorenz angegebenen.

Bei höheren Temperaturen von etwa 250° C. an setzt eine von dem oben besprochenen Verhalten verschiedene Veränderlichkeit von C_p mit der Temperatur ein, indem jetzt mit zunehmender Temperatur C_p wieder ansteigt. Dies Ergebnis ist für alle 4 Isobaren übereinstimmend unserer graphischen Darstellung zu entnehmen.

Zusammenfassend läßt sich also der Satz aussprechen, daß bei unverändertem Druck die spezifische Wärme C_p bei geringen Überhitzungen mit zunehmender Temperatur kleiner, bei großen Überhitzungen mit zunehmender Temperatur größer wird. Der Übergang der beiden Temperaturbereiche ineinander erfolgt durch ein Minimum von C_p . Dies für Wasserdampf von uns gefundene Gesetz steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die Lussana (Nuov. Cim. 1896) an Kohlensäure gemacht hat,

und besitzt wahrscheinlich allgemeine Gültigkeit für alle mehratomigen Gase und Dämpfe. Eine zwanglose Erklärung für dieses Gesetz läßt sich der kinetischen Gastheorie entnehmen: Die Dampfmoleküle verhalten sich bekanntlich in der Nähe des Sättigungspunktes anders als bei höheren Temperaturen (vgl. auch L. Sohneke, Sitzungsber. d. K. Bayer. Akad. d. Wiss. 27, S. 337, 1897 und R. Linde, a. a. O., S. 89 und 90). Im ersteren Falle sind bei der Erwärmung die zwischen den Molekülen tätigen anziehenden Kräfte zu überwinden; diese Kräfte nehmen bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab, woraus sich die Abnahme von C_p mit wachsender Temperatur erklärt. Bei höheren Temperaturen wird schon in größerer Entfernung von dem Zustande quantitativ meßbarer Dissoziation ein nicht unbeträchtlicher Teil der zugeführten Wärme zu einer der Dissoziation vorangehenden Lockerung des Atomverbandes innerhalb des Moleküles verbraucht, der mit zunehmender Temperatur wächst und dadurch die Zunahme von C_p zur Folge hat.

Für höhere Drucke tritt die Lockerung erst bei höherer Temperatur ein; in der Tat ist aus unseren Kurven zu entnehmen, daß das Minimum von C_p für höhere Drucke sich nach höheren Temperaturen verschiebt.

Ferner erkennt man bei unserem Isobarensystem eine Konvergenz der Kurven bei zunehmender Temperatur. Molekulartheoretische Erwägungen lassen es als wohl möglich erscheinen, daß die Konvergenz bei Temperaturen, die oberhalb 350° C. liegen, zu einem Durchschneiden der Isobaren führt, von wo dann für gleichbleibende Temperatur C_p mit zunehmendem Drucke abnehmen würde. Die bisherige Versuchsanordnung war für so hohe Temperaturen nicht verwendbar; es ist jedoch die Ausdehnung der Untersuchung auch auf diesen Temperaturbereich nach entsprechender Abänderung der Apparate in Aussicht genommen.

Außerdem sollen später auch noch Versuche bei höheren Druckten durchgeführt werden, durch die u. a. festzustellen wäre, ob die Isobaren für höhere Drucke immer näher zusammenrücken, wie dies nach unseren Versuchen uns fast scheinen möchte.

Schließlich seien noch einige Resultate erwähnt, die sich durch graphische Extrapolation aus unserer Kurvendarstellung ergeben:

Durch Verlängerung der Isobaren bis zur Sättigungstemperatur und Verbindung der so erhaltenen Punkte gewinnt man eine „Sättigungslinie“, die natürlich mit einiger Unsicherheit behaftet ist. Die spezifische Wärme C_p für Sättigung ergibt sich daraus zu ca. 0,48 für 2 kg/cm²

0,51 „ 4 „

0,545 „ 6 „

0,58 „ 8 „

Eine ebenfalls leicht ausführbare Extrapolation liefert eine C_p -Isobare für 1 kg/cm². Diese zeigt in unserem Versuchsbereich befriedigende Übereinstimmung mit den von L. Holborn und F. Henning¹⁾ neuerdings veröffentlichten Zahlen. Während diese jedoch aus ihren Beobachtungen ein Anwachsen von C_p mit der Temperatur nach einem linearen Gesetz ableiten, weist unsere extrapolierte Kurve natürlich wiederum ein Minimum (bei ca. 170°) und sodann ein Ansteigen nach einem ähnlichen Gesetze auf, wie es für höhere Drucke gewonnen wurde. Als Zahlenwert für C_p läßt sich im Bereich von 100 bis 260° etwa 0,465, für 300° etwa 0,475, für 350° etwa 0,49 angeben.

Extrapoliert man endlich aus unseren Kurven auch auf den Druck von 0 kg/cm², so ergibt sich abweichend von der üblichen Annahme, daß der zugehörige Wert $(C_p)_0$ von der Temperatur unabhängig sei, nur bis 150° ein konstanter Wert von ungefähr 0,45, während von da ab $(C_p)_0$ zu steigen beginnt und bei etwa 250° den Wert 0,46, bei 350° den Wert 0,48₅ erreicht. Auch dies Ergebnis steht mit den Gesetzen der Gastheorie im Einklang; es erklärt sich aus den intramolekularen Vorgängen genau wie für höhere Drucke.

Laboratorium für technische Physik der K. Techn. Hochschule.
München, im Dezember 1905.

¹⁾ L. Holborn und F. Henning, Ann. d. Phys. 18, S. 739, 1905.

