

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 9 (1936)

**Heft:** III

**Artikel:** Versuche der Masaryk-Akademie der Arbeit in Prag über die physikalischen Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes

**Autor:** Havliek, Jaroslav / Miškovský, Ladislav

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-110623>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Versuche der Masaryk-Akademie der Arbeit in Prag über die physikalischen Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes

von Jaroslav Havlíček und Ladislav Miškovský<sup>1)</sup>.

(7. II. 36.)

Die Masaryk-Akademie der Arbeit in Prag (M.A.P.) hat über Vorschlag von HAVLIČEK im Jahre 1923 beschlossen, eine Versuchsstation zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Wassers und Wasserdampfes zu errichten. Die geldlichen Mittel wurden von der M.A.P., vom čsl. Ministerium für öffentliche Arbeiten, die Versuchseinrichtungen zum grossen Teile von der einheimischen Industrie gewidmet. Die Gesamtkosten der Einrichtung und der Durchführung der Versuche betragen bis zur Beendigung der Versuche im Jahre 1932 rund 250,000 Kč (33,000 schw. Fr.). An den vorbereitenden theoretischen, konstruktiven und einrichtenden Arbeiten nahmen teil:

Ing. J. ZVONÍČEK, Prof. der tschechischen techn. Hochschule in Prag,

Ing. V. KROUZA, Prof. der tschechischen techn. Hochschule in Prag,

Ing. J. KIESWETTER, Prof. der tschechischen techn. Hochschule in Brünn,  
chem. Direktor der Skodawerke Plzeň.

Die Versuche leitete

Ing. Dr. J. HAVLIČEK, Direktor der Witkowitz Steinkohlengruben, ehem.  
Prof. der Techn. Fakultät in Zagreb.

Die Berechnungen, die theoretischen Ermittlungen und konstruktive Durchbildung führte ab 1928 im Einvernehmen mit HAVLIČEK Ing. L. MIŠKOVSKÝ, Prof. der tschechischen techn. Hochschule in Prag mit seinen Assistenten Ing. J. KROUPA und Ing. F. ŠADEK. Die Versuche führten die ehemaligen Assistenten der techn. Hochschule in Prag aus. In der zeitlichen Reihenfolge waren es Ing. J. BEČVAŘ, Ing. J. JANATKA und schliesslich die längste Zeit Dr. Ing. J. JUZA.

Die Versuchsanlage wurde in der Hochdruckzentrale der Witkowitz Steinkohlengruben in Mor.-Ostrava aufgestellt und betrieben. Mit den Versuchen wurde im Jahre 1926 begonnen.

Die ursprüngliche Versuchsanlage, die verschiedene Mängel hatte, wurde im Jahre 1929 umgebaut. Mit dieser sind die endgiltigen Versuche durchgeführt worden.

Zuerst wurde der Wärmeinhalt des Wassers und des Dampfes von 1 bis 400 kg/cm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von 20 bis 550° C gemessen und daraufhin die spez. Wärme im Gebiete des kritischen Punktes und darüber hinaus von 200 bis 400 kg/cm<sup>2</sup> und von 350 bis 440° C. Es wurden im ganzen 1064 Versuche gemacht.

<sup>1)</sup> Absolventen der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, ehem. Schüler d. Prof. Dr. Ing. A. STODOLA.

### I. Die Versuchsanlage und Bestimmung des Wärmeinhaltes.

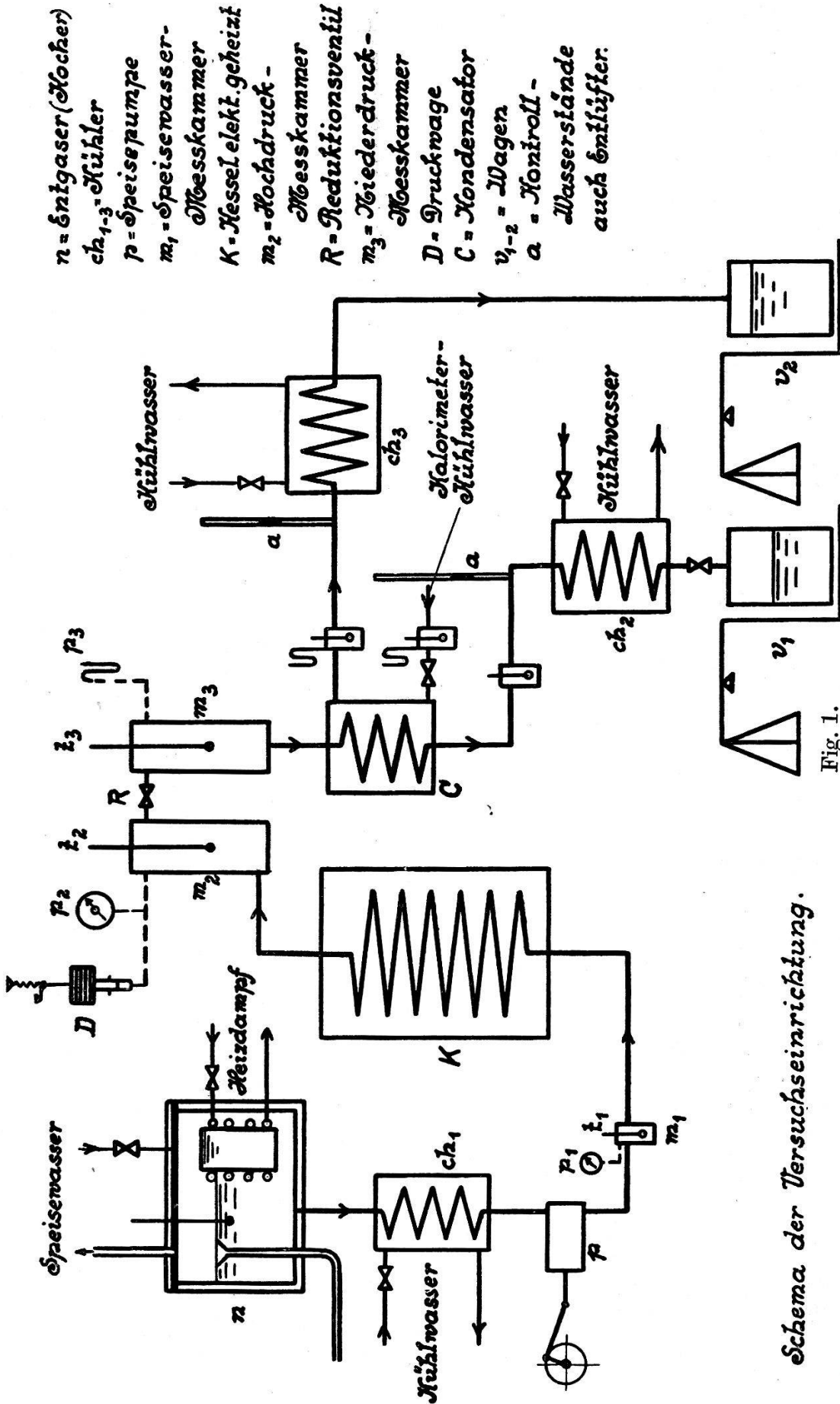
Nach den bekannten thermodynamischen Gesetzen können die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes für einen bestimmten Zustand, gegeben durch den Druck und Temperatur, bestimmt werden durch Messung einer dieser Grössen: spez. Volumen, Wärmeinhalt, spez. Wärme, Thomson-Jouleschen Drossel-effekt und ähnliches mehr. Ist eine dieser Grössen für ein bestimmtes Druck- oder Temperaturgebiet gemessen, so können die übrigen Grössen für dieses Gebiet errechnet werden. Bei den M.A.P.-Messungen wurde der Wärmeinhalt gemessen; dasselbe hat auch Prof. H. L. CALLENDAR, London, durchgeführt. Es wurde bei der M.A.P. auch der Thomson-Joule-Effekt gemessen; aber er wurde hier nicht für die Auswertung verwendet. Hingegen haben die amerikanischen Forscher (im Auftrage der American Society of Mech. Engineer) sowohl den Thomson-Joule-Effekt als auch das spez. Volumen gemessen. Die deutschen Forscher haben die Verdampfungswärme und die spez. Wärme gemessen und zur Errechnung der übrigen Grössen benützt.

Die Art der M.A.P.-Messungen des Wärmeinhaltes des Wassers und des Dampfes ist aus der schematischen Darstellung in der Fig. 1 und aus dem Photo Fig. 2 ersichtlich.

Der Kessel *K* in Fig. 1 und 2, der von einer Plungerpumpe *p* mit entlüftetem Wasser gespeist wird, ist in Form einer stehenden Spirale aus Stahlrohren von  $\frac{9}{16}$  mm Durchmesser ausgeführt. Diese Spirale ist im Sekundärkreis eines Wechselstromtransformators geschaltet und wird belastet mit 300 bis 600 Amp. bei 20 bis 40 Volt Spannung.

Die Regulierung der Belastung, also der Heizwirkung, wird ausgeführt durch Zu- oder Abschalten von Primärwindungen des Transformators *T* und durch Vorschaltwiderstände *W* im Primärstromkreis.

Die Rohrspirale des Kessels ist in einem der Vorwärmer, der Verdampfer und der Überhitzer. Am unteren Ende der Rohrspirale tritt das Speisewasser ein, an deren oberem Ende verlässt es sie als überhitzter Dampf. Der Kessel ist sorgfältig mit Glaswolle und Thermalitsteinen isoliert. Die zugeführte elektrische Energie wird im Sekundärkreis (über Messtransformatoren) durch Präzisions-Wattmeter gemessen. Diese Messung der zugeführten Energie ist lediglich eine Kontrollmessung. Sie wurde zur Bestimmung des Wärmeinhaltes nicht benützt, da die Wärmeverluste des Kessels wegen dessen grosser Oberfläche beträchtlich und schwer genau bestimmbar waren.



Schema der Versuchseinrichtung.

Fig. 1.

Aus dem Kessel tritt das auf den gewünschten Zustand gebrachte Wasser oder Dampf zur Messkammer  $m_2$  (Fig. 1 und 2), wo der Druck mit einer Kolbenwaage und die Temperatur mit Platinwiderstandsmessern genau gemessen wird. Die Thermometerhülse ist in die Messkammer eingestellt; sie hat einen doppelten Schutz gegen Abstrahlung (siehe Fig. 3) und überdies ist die Messkammer von aussen elektrisch beheizt und isoliert. Aus der Hochdruck-Messkammer  $m_2$  strömt das Wasser oder der überhitzte Dampf durch ein Reduktionsventil  $R$  (siehe auch Fig. 3), welches von Hand reguliert wird. Hier expandiert das Wasser oder der Dampf auf etwa atmosphärischen Druck und strömt weiter

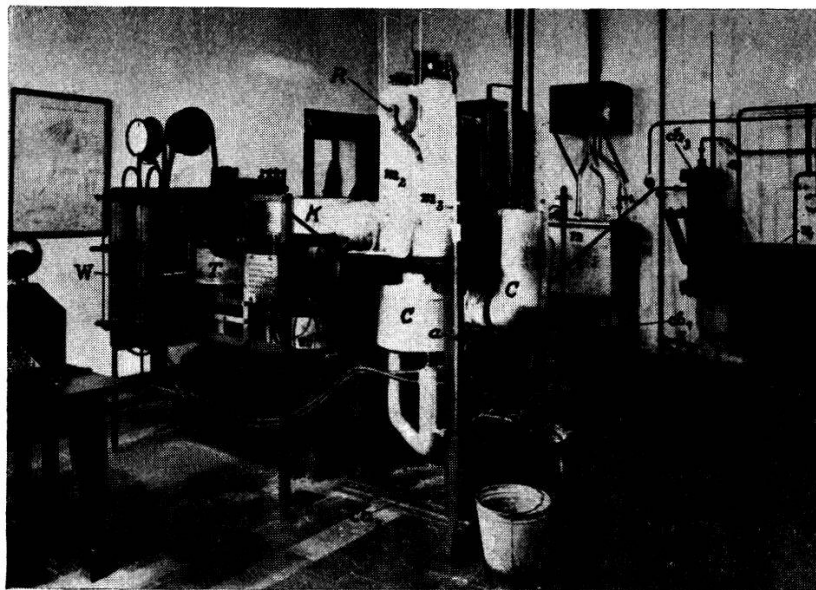


Fig. 2.

zur Niederdruck-Messkammer  $m_3$ . Diese ist vollkommen ähnlich wie die Kammer  $m_2$  ausgeführt. Bei allen Messungen, unabhängig vom Drucke in der Messkammer  $m_2$ , war in der Niederdruck-Messkammer  $m_3$  etwa atmosphärischer Druck gehalten. In dieser wird der Druck mit einer Quecksilbersäule und die Temperatur mit einem Platin-Widerstandsthermometer gemessen. Die Heizung beider Messkammern zum Schutze gegen Wärmeverluste erfolgt elektrisch. Damit die Temperatur dieser Heizung längs der ganzen Messkammer gleichmässig ist, sind die bifilar gewickelten Heizspiralen isoliert auf einem Kupferzylinder gewickelt, der etwa 5 mm stark ist (Fig. 3). Diese Heizung wird mit drei Paar Thermo-elementen kontrolliert. Die eine Gruppe bestimmt die Temperatur der Aussenwand der Messkammer, die andere die Temperatur des Kupferzylinders. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden

wird in engen Grenzen gehalten. Dadurch werden einerseits die Wärmeverluste der Messkammern klein, andererseits wird der Abstrahlungseinfluss der Thermometer-Schutzhülsen bei der Thermometeranzeige verhindert. Aus der Niederdruck-Messkammer  $m_3$  tritt der Dampf in den Kondensator  $c$ . Der Kondensator ist aus zwei Stahlröhrenspiralen, die ineinander gesteckt sind, ausgeführt (Fig. 4). In der inneren fließt der Dampf (evtl. Wasser) und das Kondensat, in der äusseren das Kühlwasser. Bei allen Messungen

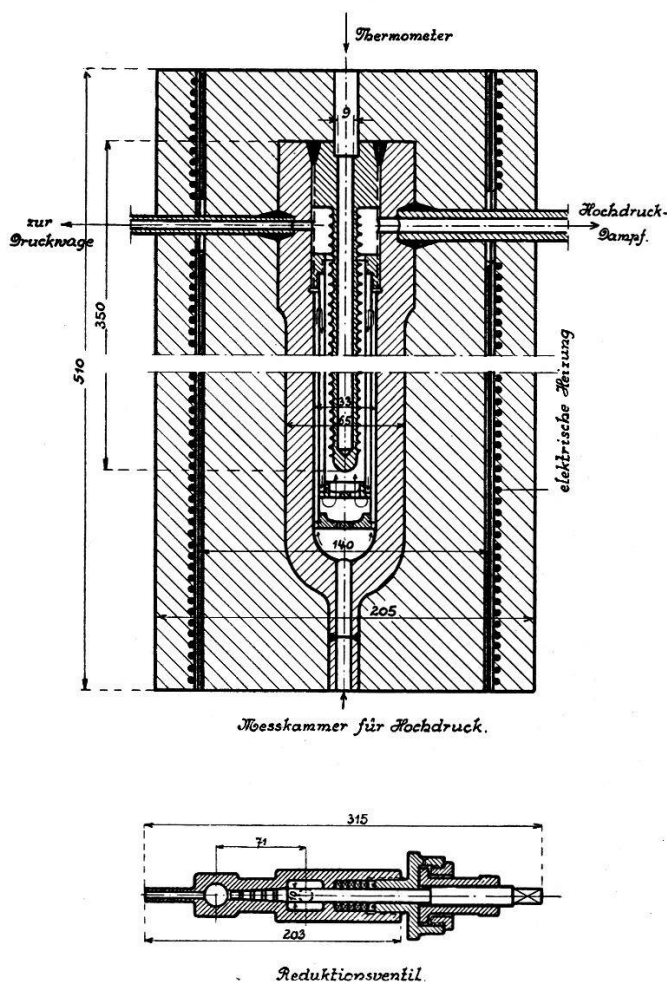
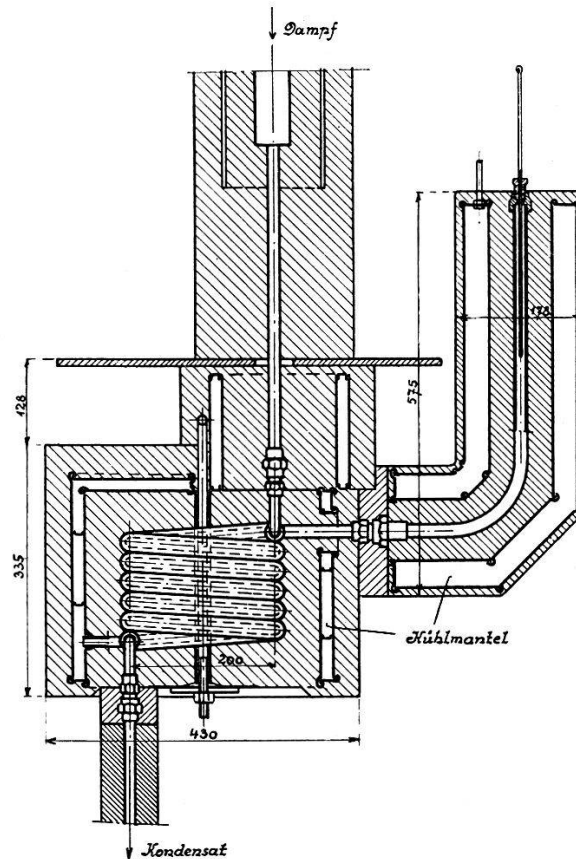


Fig. 3.

wurde die Austrittstemperatur des Kühlwassers ungefähr gleichgehalten, etwa  $75^{\circ}$  C. Damit beim Kondensator — in diesem Falle auch Kalorimeter — und bei der Messkammer für die Messung der Austrittstemperatur des Kühlwassers die Wärmeverluste so klein wie möglich seien, ist der Kondensator und die Messkammer umgeben mit einem Wassermantel, durch welchen das Kühlwasser durch geeignete Kanäle vor Eintritt in den Kondensator geleitet wird. Das Thermometer für das Austrittskühlwasser ist in ähnlicher Weise gegen Abstrahlung geschützt. Die Thermometer zur Messung

der Temperatur des Kühlwassers beim Eintritt und Austritt am Kondensator-Kalorimeter sind Präzisions-Quecksilberthermometer mit  $\frac{1}{10}^{\circ}$  Teilung, so dass  $\frac{1}{50}^{\circ}$  C verlässlich abgelesen werden können. Die Temperatur des Kondensates wurde ebenfalls mit einem Präzisions-Quecksilber-Thermometer gemessen.

Das Speisewasser wird vor dem Eintritt in die Speisepumpe vollständig entgast. Dies geschieht in einem Behälter  $n$ , wo das Speisewasser bei  $100^{\circ}$  C gekocht wird. Nach der Entgasung wird



Kalorimetrischer Mantel-Kondensator.

Fig. 4.

das Speisewasser in einem geeigneten Kühler  $ch_1$  (Fig. 1 und 2) auf ca.  $20^{\circ}$  C gekühlt, da sonst die Plungerspeisepumpe beim heißen Wasser schlecht arbeiten würde. Beim Eintritt in den Kessel wird informativ der Druck und die Temperatur des Speisewassers in der Messkammer  $m_1$  gemessen.

Das Kondensat und das Kühlwasser wurden gewogen. Damit sie nicht zu heiß zu der Waage kommen und keine Dunstungsverluste erfolgen, werden sie vorher in den Kühlern  $ch_2$  und  $ch_3$  auf die Umgebungstemperatur von ca.  $20^{\circ}$  C gekühlt.

Bei hohen Dampftemperaturen, über  $550^{\circ}$  C, zeigt es sich, dass der Dampf an den heißen Rohrwandungen zersetzt wird.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen der Rohre, der übrigbleibende Wasserstoff verlässt die Apparatur mit dem Kondensat. Darum wurde das Kondensat mit dem Entlüftungsrohr *a* (Fig. 1 und 2) entgast. Hier entweicht der sich bildende Wasserstoff. Er kann aufgefangen und gemessen werden. Die Wasserstoffentwicklung tritt intensiv erst oberhalb 550° C ein. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Wasserstoffbildung sehr gering und kaum messbar. Es scheint aber, dass bei neuer Apparatur, wo die inneren Rohrwandungen noch nicht mit Eisenoxyden geschützt sind, diese Erscheinung auch unterhalb 500° C auftritt, aber dann bald bei den Temperaturen unter 550° C vollkommen aufhört.

Die Speisepumpe ist einzylindrig mit Plunger; sie ist elektrisch mit Riemen angetrieben. Die rohe Änderung der Speisewassermenge erfolgt durch Auswechslung der Riemenscheiben. Die feine Regelung kann durch Verstellung der gesteuerten Saugventile gemacht werden. Die Pumpe ist der heikelste Teil der Versuchsanlage. Sie arbeitete nach anfänglichen Schwierigkeiten schliesslich zuverlässig.

Die richtige Arbeitsweise der Pumpe wird an der Entlüftungsrohre *a* (Fig. 1 und 2), die aus Glas ist, beobachtet, wo das Schwanken des Niveau des abfliessenden Kondensates beobachtet wurde. Das ist eine einfache und sehr genaue Anzeige der stetigen Arbeitsweise der Apparatur.

### *Die Temperaturmessung.*

Die Messung hoher Temperaturen und Drucke erfordert eine grosse Sorgfalt, da sonst bei der Messung grobe Fehler auftreten würden. Der Einbau von Thermometern ohne ausreichenden Strahlungsschutz kann, wie es sich bei den Verhältnissen vor dem Umbau der Apparatur ergab, eine Fehlanzeige bis zu 14° C ergeben. Die Quecksilberthermometer, selbst in Präzisionsausführung, sind bei hohen Temperaturen unbrauchbar. Sie altern bald und geben Fehlanzeigen und mit der Zeit rasch wachsende Korrekturen bis zu 5° C. Überdies ist die Korrektur des herausragenden Fadens unsicher.

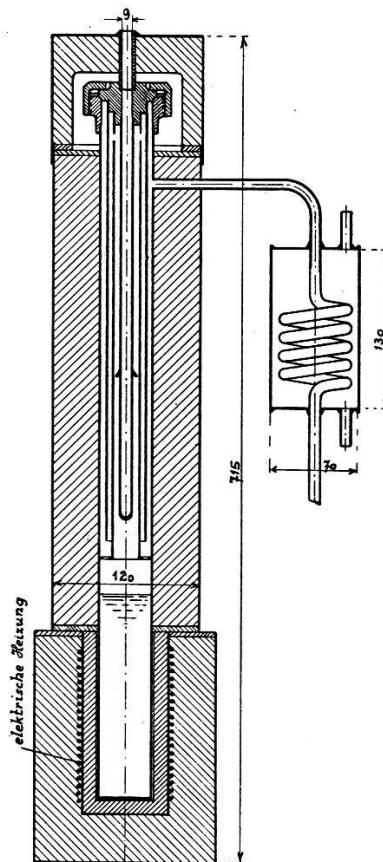
Das waren die Ursachen, dass im Jahre 1928 und 1929 die Apparatur geändert wurde, wobei Platin-Widerstandsthermometer verwendet wurden und weiters ein sorgfältiger Strahlungsschutz der Thermometereinbaue in Anwendung kam; dieser Schutz ist in Fig. 3 ersichtlich.

Mit dem verwendeten doppelten Strahlungsschutz der Thermometerhülse gelang es, die früheren Fehler, ohne Heizung der Aussen-



wand der Messkammer, auf  $\frac{1}{15}$ , mit der Heizung der Aussenwand auf weniger als  $\frac{1}{100}$  herabzusetzen. Es wurde der Fehler der Thermometerangabe infolge der Abstrahlung von ursprünglich  $14^{\circ}$  C auf weniger als  $0,1^{\circ}$  C herabgesetzt.

Die Widerstandsthermometer sind nach den gemachten Erfahrungen sehr zuverlässig. Allerdings altern auch sie in geringem Masse und müssen von Zeit zu Zeit geeicht werden. Dies erfolgte bei der M.A.P.-Einrichtung periodisch in der Physikalischen Reichsanstalt Berlin-Charlottenburg und parallel mit der eigenen



Einrichtung zum Eichen von Thermometern.

Fig. 5.

Eicheinrichtung beim Eistaupunkt, Siedepunkt des Wassers, Siedepunkt des Quecksilbers und Siedepunkt des Schwefels bei atmosphärischem Druck. Der elektrisch geheizte Eichapparat ist aus Fig. 5 ersichtlich.

Die tägliche Kontrolle der Thermometerangaben  $t_2$  erfolgte durch Messung der Siedetemperatur bei  $200 \text{ kg/cm}^2$  und zwar in der Messkammer  $m_2$ ; also im Betriebszustand.

Die Widerstandsthermometer sind ausgeführt als eine feine Platinspirale von ca. 5 mm Durchmesser und 80 mm Länge, die in einem Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Die Stromzuführung

ist zunächst aus Platinfolien und dann aus Golddrähten mit einem dritten Kompensationsleiter ausgeführt. Zur Messung mit einer Wheatstonischen Brücke mit Präzisions-Widerständen und Präzisions-Milligalvanometer wurde Strom aus einem 2 Volt-Akkumulator verwendet. Der Einfluss der Erwärmung der Widerstände und der Thermometerspirale durch den Messtrom wurde berücksichtigt. Mit dieser Einrichtung (Fig. 6) konnte  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C zuverlässig abgelesen werden. Die Genauigkeit der Temperaturmessung, bezogen auf den zu bestimmenden Wärmeinhalt bei 1 ata, ist etwa  $\frac{1}{4}$  Promille.



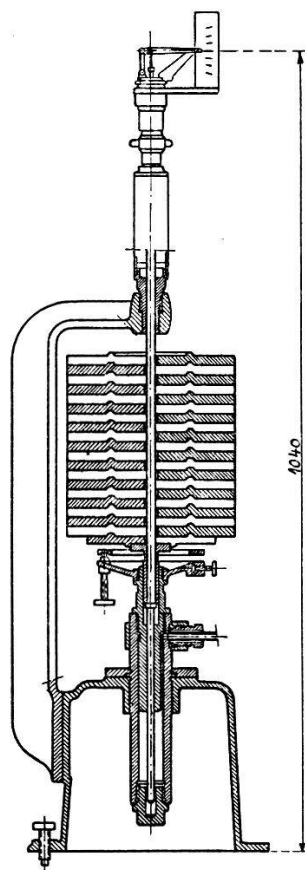
Fig. 6.

Die Quecksilberthermometer werden nur bei den niedrigen Temperaturen bis  $80^{\circ}$  C, und zwar für die Temperaturmessung von Speisewasser, Kondensat und Kühlwasser verwendet. Nach den Eichungen sind diese Thermometer in diesem Bereiche genügend zuverlässig. Es ist jedoch eine, wenn auch geringe Korrektur zu berücksichtigen: einerseits wegen des herausragenden Fadens und andererseits mit Rücksicht auf den kleinen Überdruck, dem die Thermometerkugel ausgesetzt ist. Diese Thermometer sind nämlich durch eine Stopfbüchse direkt in das Wasser, das gemessen wird, eingetaucht. Der kleine Überdruck des Wassers komprimiert die Thermometerkugel und die Anzeige ist höher als sie sein soll. Die Korrektur ist zwar gering; sie ist aber bei unseren Messungen nicht vernachlässigbar. Die Genauigkeit der so durchgeführten Messungen beim Kühlwasser des Kondensator-Kalorimeters ist  $0,02^{\circ}$  C. Dies bedeutet einen möglichen Fehler beim Wärmeinhalt von etwa  $\frac{1}{20}$  %.

#### *Die Druckmessung.*

Bei niedrigen Drucken, bis etwa  $100 \text{ kg/cm}^2$ , ist die Änderung des Wärmeinhaltes mit dem Drucke, also das  $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t$  relativ klein.

Es wird z. B. bei  $100 \text{ kg/cm}^2$  und  $350^\circ \text{ C}$  ein Fehler in der Druckmessung von  $1\%$  einen Fehler in der Änderung des Wärmeinhaltes von nur  $\frac{1}{10}\%$  ergeben. Infolge dieses günstigen Umstandes ist die Messung des Druckes bei den M.A.P.-Versuchen eine der genauesten Messungen. Für informative Zwecke wird der Druck mit Präzisionsmanometern, für die genauen Angaben wird er mit einer Gewichtswaage gemessen. Siehe Fig. 7. Das Öl steht unter dem zu messenden Drucke und wirkt auf einen Tauchkolben.



*Druckwaage  
für Messung des Druckes.*

Fig. 7.

Dieser Druck wird so weit als möglich mit geeichten Gewichten ausgewogen, der Rest (Über- oder Untergewicht) übernimmt eine am oberen Ende des Apparates angebrachte Gewichtswaage, die aus dem gebräuchlichen Indikator ausgeführt wird, wie er bei der Indizierung der Dampfmaschinen verwendet wird. Bei der Ablesung wird der Kolben mit den Gewichten in Rotation gebracht, damit der Einfluss der Reibung ausgeschieden wird. Bei  $400 \text{ Atm.}$  ist die Genauigkeit der Messung etwa  $\frac{1}{10} \text{ kg/cm}^2$ . Die Messung des Druckes in der Niederdruckmesskammer erfolgt genauest durch die Quecksilbersäule im Glasrohr.

*Messung des Kondensates und des Kühlwassers des  
Kalorimeters.*

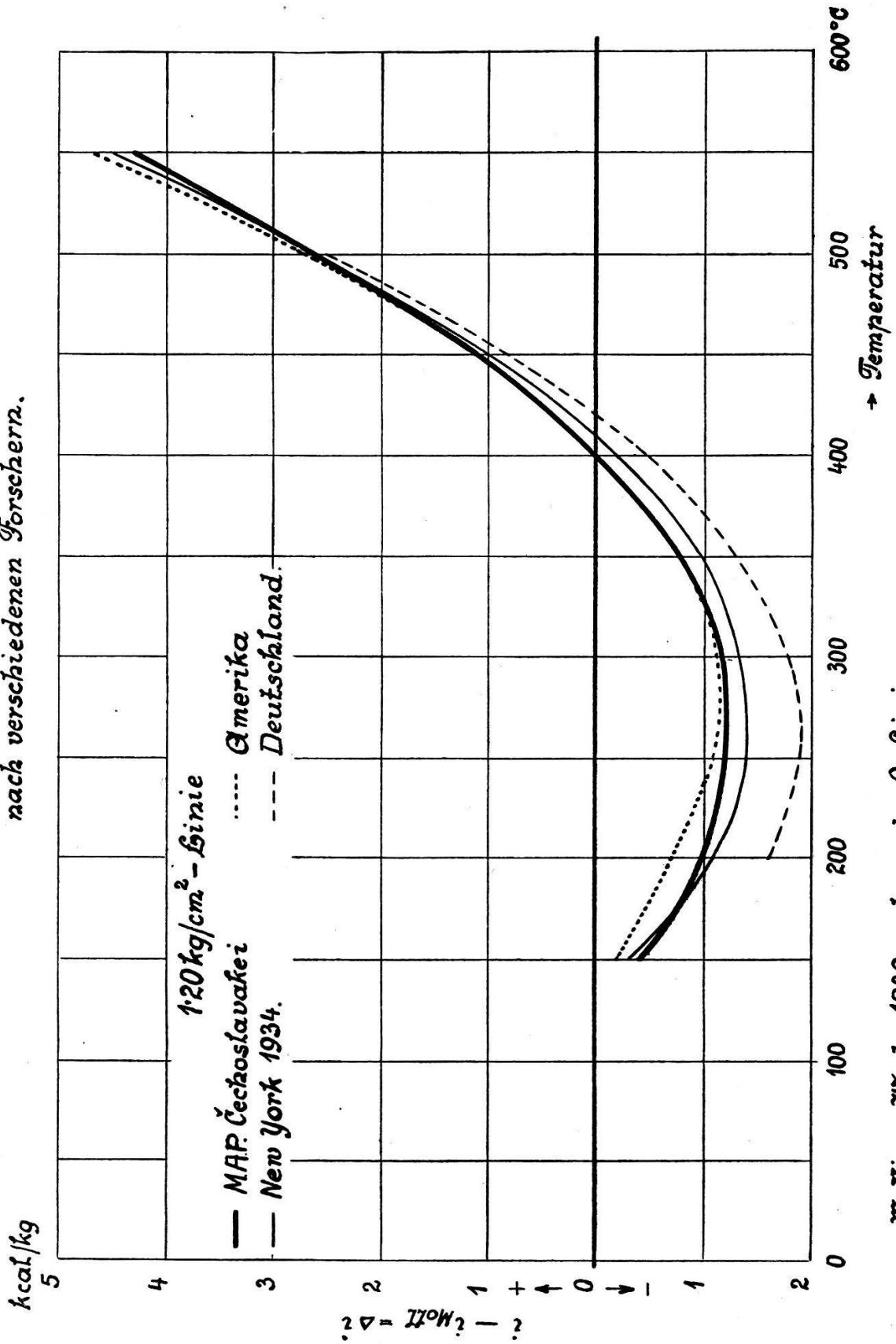
Die Messung erfolgt durch Wägen mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{40}\%$ , wobei die Verdampfung des Wassers durch Abkühlung auf die Temperatur der Umgebung verhindert wird.

*Die Fehlergrenzen.*

Aus den angegebenen Fehlergrenzen der Einzelmessungen würde man leicht annehmen, dass die Fehlergrenze der Messung des Wärmeinhaltes eine ausserordentlich hohe ist. Dem ist jedoch nicht ganz so, da die resultierende Grösse, das ist der Wärmeinhalt, aus den erwähnten etwa zehn Beobachtungswerten errechnet wird und da der grösste absolute Fehler die Summe der Einzelfehler sein kann. Die Fehlergrösse, also die Toleranz der M.A.P.-Messungen des Wärmeinhaltes, beträgt etwa  $\pm 0,25\%$ , oder beim grössten Wärmeinhalt von  $800 \text{ kal/kg} \pm 2 \text{ kal/kg}$ . Der durchschnittliche Fehler wird wohl kleiner sein, da jede Bestimmung aus mindestens sechs Messungen errechnet wird. Dieser Fehler gilt für die kalorimetrische Bestimmung des Wärmeinhaltes. Bestimmt man jedoch den Wärmeinhalt aus der Drosselung (aus dem Dampfzustand hinter dem Reduzierventil so muss man den Wärmeinhalt bei  $1 \text{ kg/cm}^2$  als bekannt voraussetzen), so ist die Genauigkeit der Messung etwa doppelt so gross wie bei der kalorimetrischen Messung.

Mit der verbesserten Einrichtung wurde zuerst kalorimetrisch der Wärmeinhalt längs der  $1 \cdot 2 \text{ kg/cm}^2$ -Linie von  $100^\circ \text{ C}$  bis  $550^\circ \text{ C}$  bestimmt. Die Messungen der einzelnen Messpunkte sind nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen. Ein Vergleich der M.A.P.-Messungen der  $1 \cdot 2 \text{ kg/cm}^2$ -Linie mit den Messungen der amerikanischen, englischen und deutschen Forscher ist aus der Fig. 8 ersichtlich. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute. In dieser Figur sind die Abszissen die Dampftemperaturen; die Ordinaten sind die jeweiligen Differenzen der Wärmeinhalte bei  $1 \cdot 2 \text{ kg/cm}^2$  der verschiedenen Forscher gegenüber den Mollierwerten (Auflage 1930). Der Vergleich mit den Mollierwerten wurde als eine sehr geeignete Hilfe gewählt, da diese Werte aus einer Formel stammen, die immer einen stetigen Verlauf gibt. Der Vergleich mit den *vereinbarten* Werten der Internationalen Dampftabellen-Konferenz wäre nicht praktisch, da diese letzteren aus einem Kompromiss stammen und daher keinen stetigen Verlauf geben können.

Vergleich des Wärmeinhaltes des Wasserdampfes  
nach verschiedenen Forschern.



Mollier - Werte 1930 entspr. der 0 - Linie.

Fig. 8.

Etwa 20% des früher erwähnten Fehlers von  $\pm 2$  kal/kg bei 800 kal/kg Wärmeinhalt muss man der Unsicherheit der spezifischen Wärme bzw. des Wärmeinhaltes des Wassers zwischen  $10^{\circ}$  C und  $100^{\circ}$  C zuschreiben, da diese physikalische Grösse bei der kalorimetrischen Messung verwendet werden muss. Die M.A.P.-Berechnungen stützen sich auf die Werte vom „Bureau of Standards“. Bei der III. Internationalen Dampftabellen-Konferenz in New York 1934 wurde auf diese Unsicherheit hingewiesen und beschlossen, dass das „National Bureau of Standards“ neue Messungen über den Wärmeinhalt des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  C durchführen soll, damit eine grössere Genauigkeit dieser Werte erzielt werde, die für alle kalorimetrischen Messungen erforderlich ist.

#### *Der Verlauf einer Messung.*

In der Hochdruckmesskammer wird ein bestimmter Dampfzustand (oder Wasserzustand) eingestellt. In der Niederdruck-Messkammer stellt sich von selbst ein geringer Überdruck über dem atmosphärischen Druck ein. In der Niederdruck-Messkammer wird genau die Temperatur und der Druck des Dampfes (Wassers) abgelesen und im Kondensator alle Temperaturen und Drucke des Kondensators und des Kühlwassers. Das Kondensat und das Kühlwasser werden gewogen.

Der Versuch muss im Beharrungszustande durchgeführt werden; es muss daher mit der Erwärmung der Apparatur lange vor dem Beginn des Versuches angefangen werden. Der Versuch selbst dauert etwa 3 Stunden, zur Erzielung des Beharrungszustandes sind jedoch etwa 5 Stunden erforderlich. Täglich konnte also nur ein Versuch gemacht werden. Jeder Zustand wird sechsmal gemessen, und zwar je zweimal aus drei Variationen der gemessenen Dampfmenge. Also 2mal für ca. 12 kg/Stunde Dampf, 2mal für ca. 9 kg/Stunde Dampf, 2mal für ca. 5 kg/Stunde Dampf. Eine langwierige, aber notwendige Arbeit, die sich sehr bewährt hat.

#### *Die Berechnung des Wärmeinhaltes.*

Es sei  $i_2$  der Wärmeinhalt pro kg in der Hochdruckmesskammer,  $i_3$  der Wärmeinhalt pro kg in der Niederdruckmesskammer, die dazugehörigen Drucke und Temperaturen seien  $p_2$   $t_2$  bzw.  $p_3$   $t_3$ .  $i_k$  sei der Wärmeinhalt pro kg des Kondensates.

Diese Wärme wird bestimmt aus der Wärme, die im Kühlwasser des Kalorimeters und im Kondensat abgeführt wird.

$G$  sei die in einer Stunde die Apparatur durchflossene Menge. Sie wird durch Wägung des Kondensates bestimmt.

Die frühere Rechnungsart bestand darin, dass die genannten Grössen für zwei verschiedene Mengen des Dampfes (Wassers)  $G'$  und  $G''$  gemessen wurden, wobei die Zustände in der Hochdruck-Messkammer  $p_2' t_2'$  und  $p_2'' t_2''$  möglichst einander gleich waren. Für diese zwei Messungen gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} G' i_2'' &= G' i_k' + Z'_{2k} \\ G'' i_2'' &= G'' i_k'' + Z''_{2k}. \end{aligned}$$

Hier bedeuten  $Z'_{2k}$  bzw.  $Z''_{2k}$  die Wärmeverluste nach aussen in kal/Stunde zwischen der Hochdruckmesskammer  $m_2$  und zwischen dem Kondensator  $k$ . In diesen Gleichungen sind vier Unbekannte  $i_2'$   $i_2''$   $Z'_{2k}$  und  $Z''_{2k}$ , die übrigen Grössen werden gemessen. Da der Zustand in der Hochdruckmesskammer und im Kondensator in beiden Fällen praktisch einander gleich ist, können diese mit Rücksicht auf die geringen Verluste annähernd gleich genommen werden, also

$$Z'_{2k} = Z''_{2k} = Z_{2k},$$

wobei auch  $i_2$  sehr nahe  $i_2''$  ist.

Damit die Berechnung möglich ist, müsste

$$p_2' t_2' \text{ gleich sein } p_2'' t_2'',$$

dann wäre  $i_2' = i_2''$ .

Diese Bedingung ist allerdings kaum durchzuführen. Darum ist es notwendig, einen Zustand  $p_2 t_2$  zu wählen, der sehr nahe ist jenen  $p_2' t_2'$  respektive  $p_2'' t_2''$ . Auf diesen müssen  $i_2'$  und  $i_2''$  reduziert werden. Die Reduktion setzt die Kenntnis von

$$\left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_p \text{ und } \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_t$$

dort voraus. Diese ist vorerst nicht gegeben. Darum muss man Schritt für Schritt vorgehen. Man nimmt zuerst

$$\left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_p \text{ und } \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_t$$

aus einer der bekannten Dampftabellen von MOLLIER, KNOBLAUCH oder STODOLA. Sie müssen später bei der definitiven Berechnung aus dem Verlauf der eigenen Messungen und Berechnungen genommen werden, um so mit der zweiten Rechnungsreihe die endgültigen Werte zu erhalten.

Der gewählte Zustand, auf den die Reduktion erfolgt, habe den Index  $r$ , dann ist, wenn  $\Delta i_2' = i_{2r} - i_2'$  bedeutet,

$$G' (i_{2r} + \Delta i_2') = G' i_k' + Z_{2k}$$

oder 
$$G' i_{2r} = G' (i_k' - \Delta i_2') + Z_{2k}.$$

Die Korrektur ist

$$\Delta i_2' = \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_t \Delta p_2' + \left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_p \Delta t_2'$$

wobei

$$\Delta p_2' = p_2' - p_{2r}$$

$$\Delta t_2' = t_2' - t_{2r}.$$

Die Gleichungen lauten dann mit  $i_{k'r} = i_k' - \Delta i_2'$

$$G' i_{2r} = G' i_{k'r} + Z_{2k}$$

$$G'' i_{2r} = G'' i_{k'r} + Z_{2k}.$$

Wir haben zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten  $i_{2r}$  und  $Z_{2r}$ . Dann ist

$$i_{2r} = \frac{G'' i_{k'r} - G' i_{k'r}}{G'' - G'}$$

und analog  $Z_{2k}$ .

So wurden zuerst die Versuche berechnet, wo nur zwei Messungen mit verschiedenen Mengen gemacht wurden. Diese Art hat den Nachteil, dass ein Messfehler einen bedeutenden Einfluss auf den errechneten Wärmehalt hatte. Die endgültigen Messungen und Berechnungen wurden darum aus sechs Messungen mit drei verschiedenen Mengen bei möglichst gleichen  $p_2 t_2$  gemacht. Die Reduktion auf den gleichen Zustand  $p_{2r} t_{2r}$  wurde wie früher gemacht.

Die Berechnung des Wärmehaltes erfolgt jetzt nach der Methode der kleinsten Quadrate wie folgt:

Es seien  $n$  Messungen zur Bestimmung des gleichen Zustandes gemacht. Reduziert man alle diese Messungen auf den gleichen Zustand  $p_2 t_2$ , so erhalten wir für die 1, 2, 3 bis  $n$ -te Messung diese Beziehungen:

$$\begin{aligned} i_{21} &= i_{k1} + \frac{Z_{2k}}{G_1} \\ i_{22} &= i_{k2} + \frac{Z_{2k}}{G_2} \\ &\vdots \\ i_{2n} &= i_{kn} + \frac{Z_{2k}}{G_n}. \end{aligned}$$



Der wahrscheinlichste Wert für den Wärmehalt sei  $i_2$ , für die Verluste sei  $Z_{2k}$

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= i_2 - \frac{Z_{2k}}{G_1} - i_{k_1} \\ \Delta_2 &= i_2 - \frac{Z_{2k}}{G_2} - i_{k_2} \\ &\vdots \\ \Delta_n &= i_2 - \frac{Z_{2k}}{G_n} - i_{k_n}\end{aligned}$$

Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist der richtigste Wert für  $i_2$  und  $Z_{2k}$  dann, wenn die Summe der Quadrate ein Minimum ist. Es muss daher die Beziehung gelten

$$\frac{\partial \Sigma \Delta^2}{\partial i_2} = 0 \quad \frac{\partial \Sigma \Delta^2}{\partial Z_{2k}} = 0.$$

Werten wir diese Beziehungen aus, erhalten wir für

$$i_2 = \frac{\Sigma i_k \Sigma \frac{1}{G^2} - \Sigma \frac{1}{G} \Sigma \frac{i_k}{G}}{n \Sigma \frac{1}{G^2} - \left(\Sigma \frac{1}{G}\right)^2}$$

und

$$Z_{2k} = \frac{\Sigma i_k \Sigma \frac{1}{G} - n \Sigma \frac{i_k}{G}}{n \Sigma \frac{1}{G^2} - \left(\Sigma \frac{1}{G}\right)^2}$$

Man muss selbstverständlich bei den Messungen systematisch vorgehen, z. B. für bestimmte Drucke von 1, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 und 400 Atm. und die Temperatur wird bei den einzelnen Gruppen von 50° zu 50° C geändert. Dadurch erhält man die Punkte für die Isobare. Es können aber auch wahlweise die Isothermen bestimmt werden.

Die Berechnung des Wärmehaltes  $i_2$  ergibt gleichzeitig für jeden Zustand die äusseren Wärme-Verluste bei der Messung  $Z_{2k}$ . Diese wurden in einem Diagramm eingetragen und deren Streuung beobachtet, da diese Streuung das Mass der Messgenauigkeit ergibt. Diese Punkte sind für  $t_3 = 100^\circ \text{C}$  im Diagramm Fig. 9 eingetragen. Die absolute Grösse der Verluste  $Z_{2k}$  beträgt, bezogen auf die Messungen beim grössten Gewicht  $G_1$  etwa 0,75%, die Streuung jedoch nur 0,18%.

Tabelle 1.

Druck kg/cm <sup>2</sup>	Temperatur ° C	Wärmeinhalt des Wassers bzw. Wasserdampfes kcal/kg					
		MAP. Havliček- Miškovský	B.E.M.A. A. Eger- ton- Callendar	Deutsch- land Hausen, Henning, Jakob Koch	A.S.M.E. Davis, Keenan, Keyes, Osborne, Smith	III. Internat. Dampf- tab. Konferenz	Toleranz
1	150	663,1	—	—	663,3	663,2	0,5
	200	686,6	—	686	686,9	686,5	0,6
	250	710,3	—	709,6	710,4	710,1	0,6
	300	734,1	—	733,5	734,2	734,0	1,2
	350	758,2	—	757,7	758,2	758,0	1,2
	400	782,6	—	782,1	782,6	782,4	1,2
	450	807,3	—	807,0	807,3	807,2	1,2
	500	832,3	—	832,2	832,4	832,3	1,2
	550	857,6	—	—	858,0	857,8	2,0
25	200	203,3	—	203,7	203,58	203,6	0,1
	250	688,2	687,4	687,6	688,4	687,8	1,1
	300	718,3	717,7	717,7	719,2	718,0	1,2
	350	746,4	745,8	745,8	747,1	746,3	1,2
	400	773,4	773,2	772,7	773,8	773,3	1,2
	450	800,0	799,8	800,0	802,0	800,0	1,2
	500	826,3	826,5	826,8	826,5	826,5	1,2
	550	852,6	—	—	852,9	852,6	2,0
50	290	691,5	—	—	—	—	—
	300	699,0	698,1	698,2	699,5	698,4	1,2
	350	732,7	732,6	732,5	733,8	732,9	1,2
	400	763,1	762,9	762,4	763,9	763,1	1,2
	450	791,9	791,3	792,0	792,4	791,6	1,2
	500	819,8	819,7	820,4	820,1	819,9	1,2
	550	847,3	—	—	847,4	847,3	2,0
100	20	22,9	—	—	—	—	—
	100	101,9	—	101,8	101,78	101,78	0,05
	200	204,1	—	K 204,3	204,3	204,3	0,1
	300	320,7	—	K 320,4	320,64	320,5	0,3
	350	699,4	669,1	700,0	700,0	699,5	1,2
	400	740,2	739,6	740,6	741,2	740,0	1,3
	450	774,5	773,6	775,2	775,4	774,5	1,3
	500	806,0	805,7	807,2	806,5	806,0	1,3
	550	836,1	—	—	836,3	836,1	2,0

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Druck kg/cm <sup>2</sup>	Tem- pera- tur ° C	Wärmeinhalt des Wassers bzw. Wasserdampfes kcal/kg					
		MAP. Havlíček- Miškovský	B.E.M.A. A. Eger- ton- Callendar	Deutsch- land Hausen, Henning, Jakob Koch	A.S.M.E. Davis, Keenan, Keyes, Osborne, Smith	III. Internat. Dampf- tab. Konferenz	Tole- ranz
150	378	690,4	—	—	—	—	—
	400	712,5	711,7	712,8	713,2	712,1	1,3
	450	755,2	754,8	755,9	756,2	755,3	1,3
	500	791,3	791,8	792,3	792,0	791,8	1,3
	550	824,4	—	—	824,6	824,4	2,0
200	20	24,55	—	K 24,57	—	—	—
	100	103,8	—	103,6	103,55	103,57	0,05
	200	205,05	—	K 205,1	205,34	205,2	0,1
	300	318,2	—	K 318,2	318,49	318,4	0,3
	350	392,6	—	K 392,9	393,2	393,1	0,8
	360	415,6	—	—	—	—	—
	370	610,5	—	—	—	—	—
	380	640,4	—	—	—	—	—
	390	661,4	—	—	—	—	—
	400	676,1	—	676,1	676,9	676,5	2,0
	450	733,5	—	732,3	734,3	733,4	2,0
	500	775,4	—	776,4	776,3	776,0	2,0
	550	812,0	—	—	812,3	812,0	2,5
	225	350	389,45	—	—	—	—
360		410,0	—	—	—	—	—
370		439,5	—	—	—	—	—
380		596,5	—	—	—	—	—
390		630,2	—	—	—	—	—
400		652,6	—	—	—	—	—
450		720,2	—	—	—	—	—
500		767,5	—	—	—	—	—
250	550	804,3	—	—	—	—	—
	350	387,8	—	K 387,4	387,8	387,6	0,8
	360	406,1	—	—	—	—	—
	370	428,7	—	—	—	—	—
	380	470,0	—	—	—	—	—
	390	585,7	—	—	—	—	—
	400	622,6	—	621,8	623,3	622,5	2,5
	450	708,3	—	706,2	708,7	707,5	2,5
	500	758,3	—	758,9	759,3	758,8	2,5
	550	798,9	—	—	799,5	798,9	3,0

Tabelle 1 (Schluss).

Druck kg/cm <sup>2</sup>	Tem- pera- tur ° C	Wärmeinhalt des Wassers bzw. Wasserdampfes kcal/kg					
		MAP. Havliček- Miškovský	B.E.M.A. A. Eger- ton- Callendar	Deutsch- land Hausen, Henning, Jakob Koch	A.S.M.E. Davis, Keenan, Keyes, Osborne, Smith	III. Internat. Dampf- tab. Konferenz	Tole- ranz
275	350	385,4	—	—	—	—	—
	360	402,9	—	—	—	—	—
	370	422,7	—	—	—	—	—
	380	448,0	—	—	—	—	—
	390	500,7	—	—	—	—	—
	400	581,6	—	—	—	—	—
	450	693,1	—	—	—	—	—
	500	749,4	—	—	—	—	—
300	20	26,79	—	—	—	—	—
	100	105,54	—	105,4	105,32	105,35	0,05
	200	206,0	—	K 205,9	206,43	206,2	0,3
	300	316,7	—	K 316,7	317,15	317,0	0,3
	350	383,9	—	K 383,7	384,2	384,0	0,8
	360	400,5	—	—	—	—	—
	370	418,4	—	—	—	—	—
	380	440,7	—	—	—	—	—
	390	470,3	—	—	—	—	—
	400	525,5	—	524,2	525,1	524,5	3,0
	410	582,2	—	—	—	—	—
	450	677,9	—	677,1	—	677,5	2,5
	500	639,8	—	639,6	—	639,7	2,5
350	350	381,45	} bisher nicht gemessen.				
	375	421,3					
	400	478,5					
	450	644,5					
	500	719,6					
400	20	28,92					
	100	107,22					
	200	206,9					
	300	316,2					
	350	379,3					
	375	416,4					
	400	463,8					
	450	607,3					
500	698,6						

In der Tabelle 1 sind die Werte des Wärmehaltes der M.A.P.-Messungen und jene der amerikanischen, englischen und deutschen

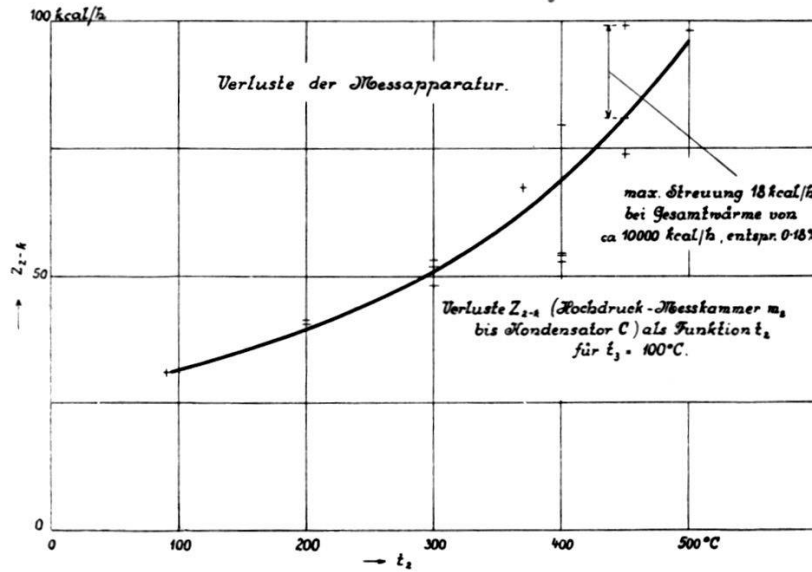


Fig. 9.

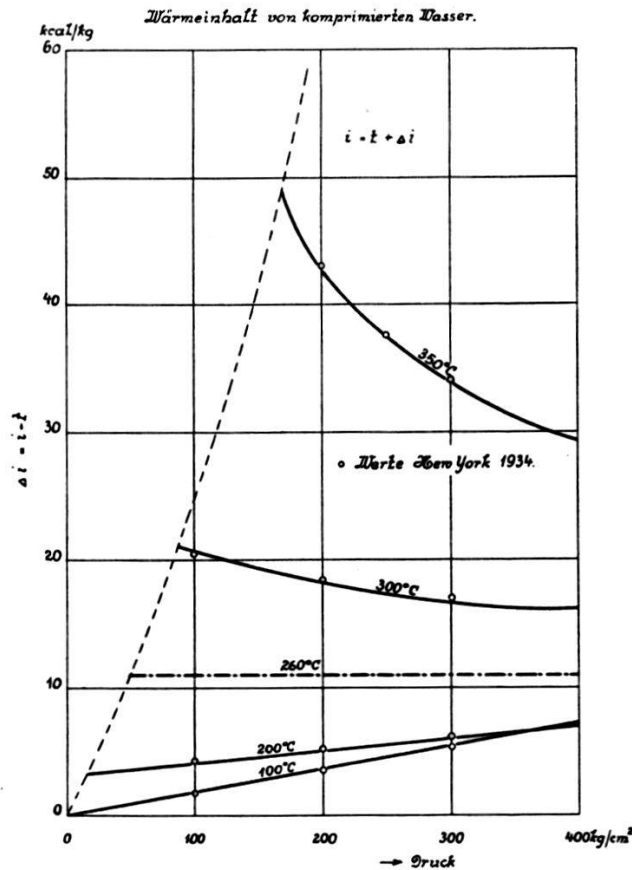


Fig. 11.

Messungen für die von der M.A.P. gemessenen Zustände angegeben. In der letzten Kolonne sind die Werte der Dritten Internationalen Dampftabellen-Konferenz 1934 mit den vereinbarten

*Wärmeinhalt des Dampfes  
mit Linien des konstanten Druckes.*

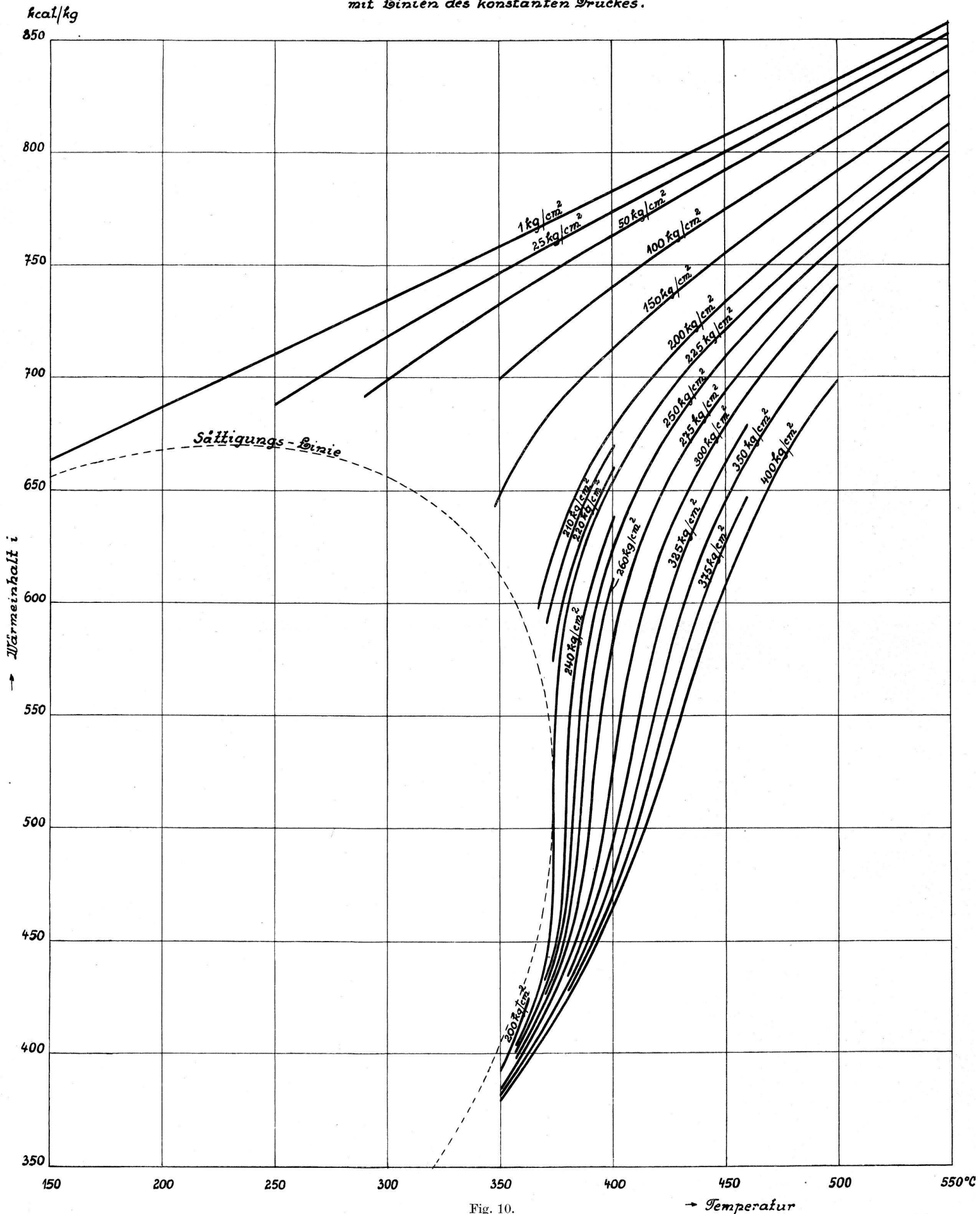


Fig. 10.

→ Temperatur

Toleranzen enthalten. Die Resultate sind graphisch im  $It$ -Diagramm als Isobaren in Fig. 10 und im Wassergebiet als Isothermen in Fig. 11 angegeben. Beim Wasser ist interessant, dass bei ca.  $260^\circ \text{C}$   $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t$  ungefähr konstant und vom Drucke unabhängig ist.

## II. Das spezifische Volumen.

Aus der thermodynamischen Beziehung

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t = -A \frac{T^2}{p} \left(\frac{\partial \frac{pv}{T}}{\partial t}\right)_p$$

kann das spezifische Volumen für jene Zustände des Wassers und des Dampfes errechnet werden, wo die Funktion  $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t$  bekannt ist.

Die obige thermodynamische Beziehung kann zweckmässig geschrieben werden

$$\left(\frac{\partial \frac{pv}{RT}}{\partial t}\right)_p = -\frac{1}{AR} \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T.$$

Für einen bestimmten Druck, also für  $p = \text{konstant}$  ergibt die integrierte Gleichung

$$\left[\frac{pv}{RT}\right]_{T_1}^{T_2} = -\frac{p}{AR} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dT.$$

Benützen wir die Beziehung für ein gedachtes theoretisches Volumen (Hilfsgrösse)  $v_{th} = \frac{RT}{p}$  so ist  $\frac{pv_{th}}{RT} = 1$  für jeden Zustand  $p$  und  $t$ . Setzen wir in die obige Gleichung diese Grösse, die immer gleich 1 ist, mit + und - ein, so ist

$$\left(\frac{pv_{1th}}{RT_1} - \frac{pv_1}{RT_1}\right) - \left(\frac{pv_{2th}}{RT_2} - \frac{pv_2}{RT_2}\right) = -\frac{p}{RT} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dT.$$

Bezeichnen wir  $(v_{th} - v)$  mit  $\Delta v$ , so ist  $\Delta v$  die Differenz zwischen dem gedachten theoretischen Volumen und dem effektiven Volumen. Es ist dabei ohne Belang, ob  $v_{th} = \frac{RT}{p}$  dem tatsächlichen theoretischen Volumen  $v_{th}$  des realen Gases entspricht oder nicht, da es nur darauf ankommt, dass das in der Rechnung gewählte

$v_{th}$  so bestimmt wird, dass es für jeden Zustand  $p$  und  $T$  der Forderung genügt

$$\frac{v_{th} p}{R T} = 1.$$

Es sei also

$$\begin{aligned} v_{1th} - v_1 &= \Delta v_1 \text{ für } T_1 \text{ und } p \\ v_{2th} - v_2 &= \Delta v_2 \text{ für } T_2 \text{ und } p. \end{aligned}$$

Für ein konstantes  $p$  ist also:

$$\frac{\Delta v_1}{R T_1} - \frac{\Delta v_2}{R T_2} = -\frac{1}{A R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dT.$$

Nach den M.A.P.-Messungen ergeben sich für die Funktion

$$f(t) = \frac{\left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T}{T^2}$$

für die Drucke von 1, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 und 400 kg/cm<sup>2</sup> und für die Temperaturen von 250<sup>o</sup>—550<sup>o</sup> C die Kurvenscharen, wie sie in der Fig. 12 aufgezeichnet sind. Bei der Integration dieser Funktion muss man von einem bekannten Zustand als Zustand 1 ausgehen. In der M.A.P.-Berechnung wurde bei

Es wird wahrscheinlich bei jedem Druck eine Temperatur  $T_0$  geben, bei welcher  $\Delta v_0=0$  wird. Dann wäre für irgendeinen Zustand  $T$  beim konst. Druck  $p$

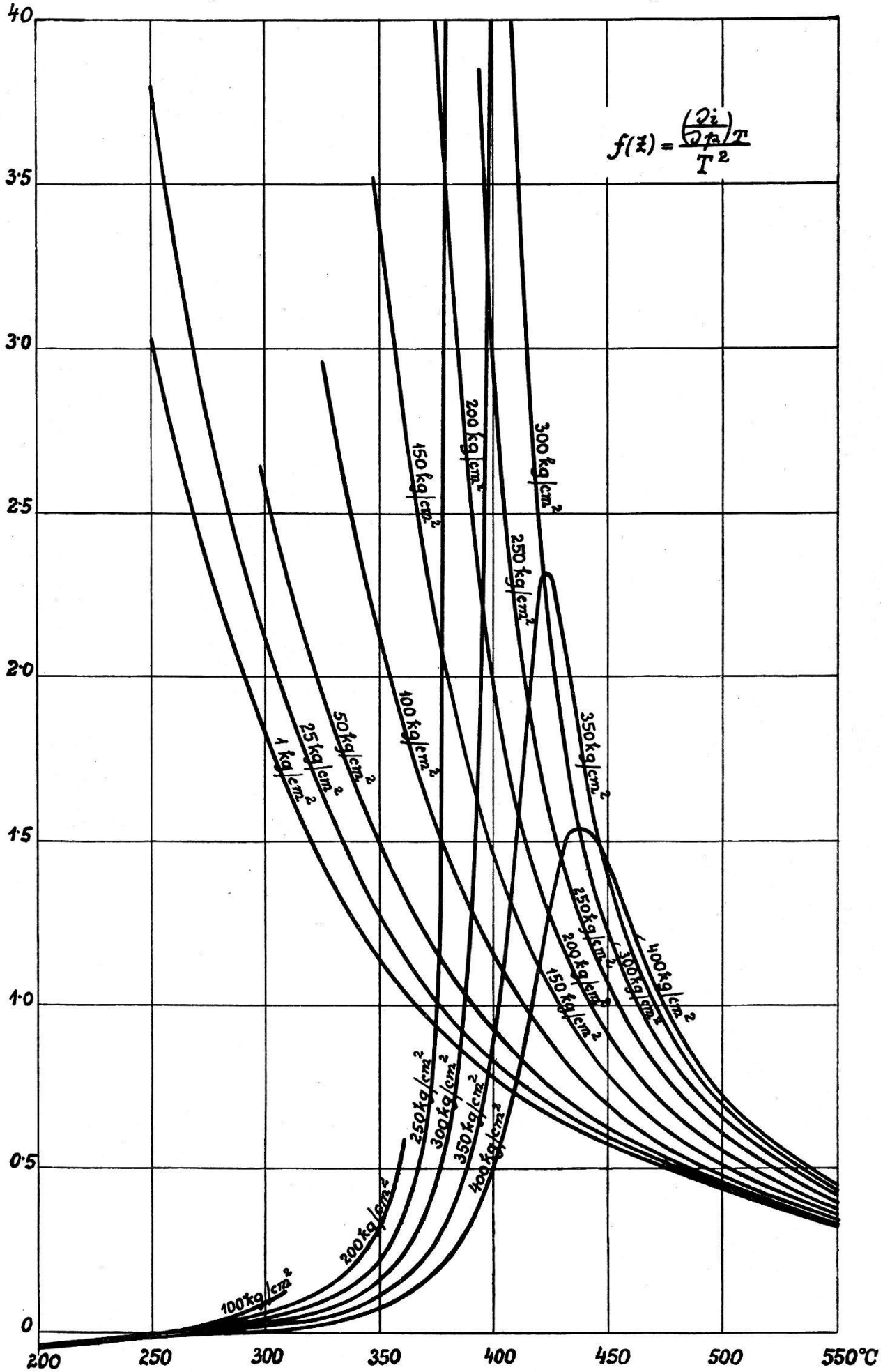
$$\Delta v = \frac{1}{A R} \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dT.$$

Nach dem Verlauf der Funktion  $\frac{1}{T^2} = \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T$  und dem Werte für  $\Delta v$  bei etwa 500<sup>o</sup> C hat es den Anschein, als ob diese Funktion etwa bei 935<sup>o</sup> C bei allen gemessenen Drucken verschwinden würde. Ob dies tatsächlich der Fall ist und ob diese Temperatur einer zweiten höheren kritischen Temperatur entsprechen dürfte, können nur Messungen, die bei dieser Temperatur gemacht werden, aufklären. Nach den theoretischen Erwägungen (siehe Havlíček: Research on critical Point Engineering London 3. Jan. 1930) wäre eine solche zweite höhere, kritische Temperatur immerhin möglich. Deren Wahrscheinlichkeit wird bekräftigt auch durch das eigentümliche Verhalten des

$$\left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_t \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_p$$

des Wasserdampfes oberhalb des kritischen Punktes. In Fig. 12 haben die Kurven für  $\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T$  bei 350 und 400 kg/cm<sup>2</sup> und bei ca. 425 bis 435<sup>o</sup> C — also oberhalb der kritischen Temperaturen ein Maximum, durch welches deutlich getrennt ist das Gebiet, wo der Dampf im Wärmemass eine „Wassereigenschaft“ und eine „Gaseigenschaft“ hat. Über die Existenz zweier verschiedener Phasen des Dampfes oberhalb des kritischen Punktes hat EUCKEN (Physik. Zeitschr. 35. 711, 1934 und M. JAKOB Physik. Zeitschr. 36. 413, 1935) berichtet.



Fig. 12.  $\rightarrow$  Temperatur

allen Drucken das spezifische Volumen bei 400° C als bekannt vorausgesetzt. Diese Volumina wurden den von F. G. KEYES im Auftrage der Amer. Soc. Mech. Eng. gemachten Messungen des spez. Volumens des Wasserdampfes entnommen. Mit dieser Integrationskonstante wurde für jeden der Drucke das Integral auf der rechten Seite der Gleichung aus der Funktion  $f(t)$  der Zeichnung Fig. 12 bestimmt.

Es ergaben sich durch die Auswertung für den überhitzten Dampf die M.A.P.-Werte für spezifische Volumina.

Der Vergleich der M.A.P.-Berechnungen und der Messungen der Amerikanischen Forschung von F. G. KEYES-SMITH nach Mech. Eng. Feb. 1932 ist in der Fig. 13 enthalten, die Übereinstimmung ist eine gute. Die Grösse  $\Delta v$ , die wir berechneten, kann aus der Integration der Flächen der Funktion  $f(t)$  Fig. 12 mit einer für alle Drucke ungefähr gleichen Genauigkeit ermittelt werden. Ein Fehler in der Panimetrierung von 1<sup>0</sup>/<sub>000</sub> bei 1 kg/cm<sup>2</sup> gibt — die gleiche Temperatur vorausgesetzt — und bei 400 kg/cm<sup>2</sup> einen 400mal grösseren Fehler, also von 4%. In der Natur der physikalischen Verhältnisse liegt es, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Volumina bei den hohen Drucken wesentlich kleiner ist als bei den kleinen Drucken.

Die gleiche thermodynamische Beziehung zwischen

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \frac{pv}{RT}}{\partial t}\right)_p$$

benützten die M.A.P. und die amerikanischen Forscher (DAVIS, KEENAN, KEYES, SMITH). M.A.P. hat den Wärmeinhalt  $i$  gemessen, und das spez. Volumen  $v$  berechnet, die amerikanischen Forscher haben das spez. Volumen  $v$  gemessen und den Wärmeinhalt  $i$  berechnet. Die rechnerische, genauere Bestimmung der spez. Volumina des Dampfes ist im IV. Abschnitt „Die Zustandsgleichung“ von J. JŮZA angegeben. Lediglich im Gebiete des kritischen Punktes ist das graphisch bestimmte spezifische Volumen in der Tabelle 2 enthalten.

### III. Die spezifische Wärme des Wassers und des Dampfes im Gebiete des kritischen Punktes.

Mit der im Kapitel I wiederholt beschriebenen Apparatur konnte der Wärmeinhalt im Gebiete des überhitzten Dampfes nahe an der Sättigungsgrenze und das Gebiet in der Nähe des kritischen Punktes nicht einwandfrei gemessen werden. Es wurde daher zu Beginn 1932 eine neue Apparatur gemacht (Fig. 14

**Tabelle 2.**

Spezifisches Volumen in der Nähe des kritischen Punktes nach M.A.P.

$$1. \Delta v = \frac{R(t + 273)}{p} - v_{\text{eff}} \quad R = 47.05 \quad (\text{bei } p \text{ in kg/m}^2)$$

$$2. v_{th} = \frac{R(t + 273)}{p}$$

$$3. R^+ = \frac{p \cdot v_{\text{eff}}}{T}$$

 $R^+$  ist die scheinbare Gaskonstante.

Linie 210 kg/cm <sup>2</sup>				
$t$ °C	$\Delta v$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{th}$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{\text{eff}}$ m <sup>3</sup> /kg	$R^+$
370	0,008414	0,014406	0,005992	
373	0,007882	0,014473	0,006591	
375	0,007612	0,014518	0,006906	
378	0,007265	0,014585	0,007320	
380	0,007064	0,014630	0,007566	24,332
382	0,006876	0,014675	0,007799	
385	0,006627	0,014742	0,008115	
390	0,006258	0,014854	0,008596	
400	0,005660	0,015078	0,009418	29,388
Linie 220 kg/cm <sup>2</sup>				
$t$ °C	$\Delta v$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{th}$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{\text{eff}}$ m <sup>3</sup> /kg	$R^+$
360	0,011753	0,013538	0,001785	
370	0,011692	0,013751	0,002059	
373	—	0,013816	—	
375	0,008208	0,013858	0,005650	
378	0,007643	0,013923	0,006280	
380	0,007374	0,013965	0,006591	22,206
382	0,007140	0,014008	0,006868	
385	0,006844	0,014072	0,007228	
390	0,006428	0,014179	0,007751	
400	0,005790	0,014393	0,008603	28,123

Tabelle 2 (Schluss).

Linie 225 kg/cm <sup>2</sup>				
$t$ °C	$\Delta v$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{th}$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{eff}$ m <sup>3</sup> /kg	$R^+$
360	0,011463	0,013237	0,001774	20,898
370	0,011430	0,013446	0,002016	
373	0,011237	0,013509	0,002272	
375	0,008782	0,013550	0,004768	
378	0,007941	0,013613	0,005672	
380	0,007590	0,013655	0,006065	
382	0,007317	0,013697	0,006380	
385	0,006989	0,013760	0,006771	
390	0,006547	0,013864	0,007317	
400	0,005860	0,014073	0,008213	
Linie 230 kg/cm <sup>2</sup>				
$t$ °C	$\Delta v$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{th}$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{eff}$ m <sup>3</sup> /kg	$R^+$
360	0,011185	0,012949	0,001764	19,259
370	0,011178	0,013154	0,001976	
373	0,011084	0,013215	0,002131	
375	0,010876	0,013256	0,002380	
378	0,008387	0,013317	0,004930	
380	0,007890	0,013358	0,005468	
382	0,007543	0,013399	0,005856	
385	0,007166	0,013460	0,006294	
390	0,006670	0,013563	0,006893	
400	0,005940	0,013767	0,007827	
Linie 240 kg/cm <sup>2</sup>				
$t$ °C	$\Delta v$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{th}$ m <sup>3</sup> /kg	$v_{eff}$ m <sup>3</sup> /kg	$R^+$
360	0,010665	0,012409	0,001744	13,558
370	0,010682	0,012605	0,001923	
373	0,010642	0,012664	0,002022	
375	0,010569	0,012704	0,002135	
378	0,010257	0,012762	0,002505	
380	0,009113	0,012802	0,003689	
382	0,008278	0,012841	0,004563	
385	0,007651	0,012900	0,005249	
390	0,006999	0,012998	0,005999	
400	0,006166	0,013194	0,007028	

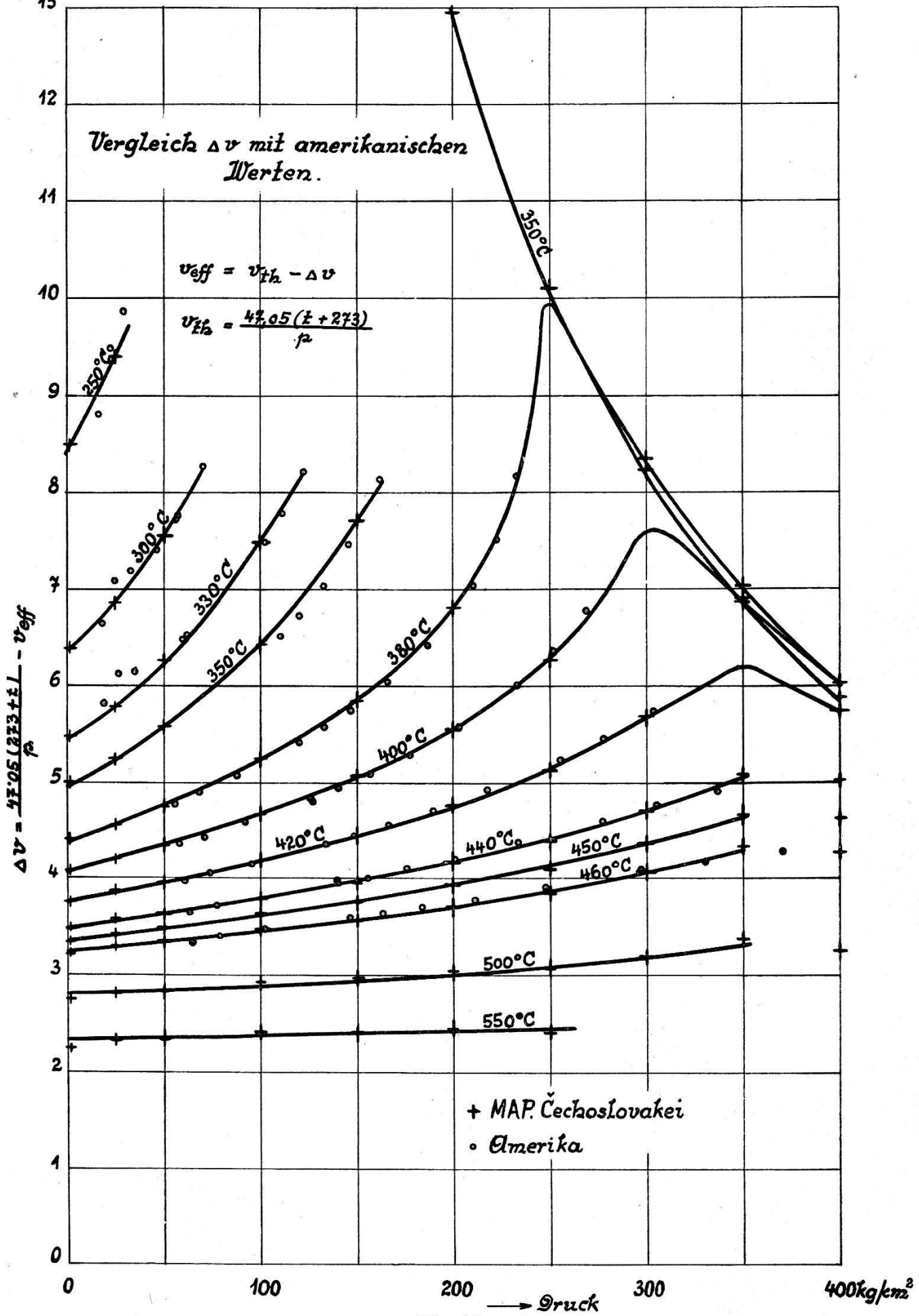


Fig. 13.

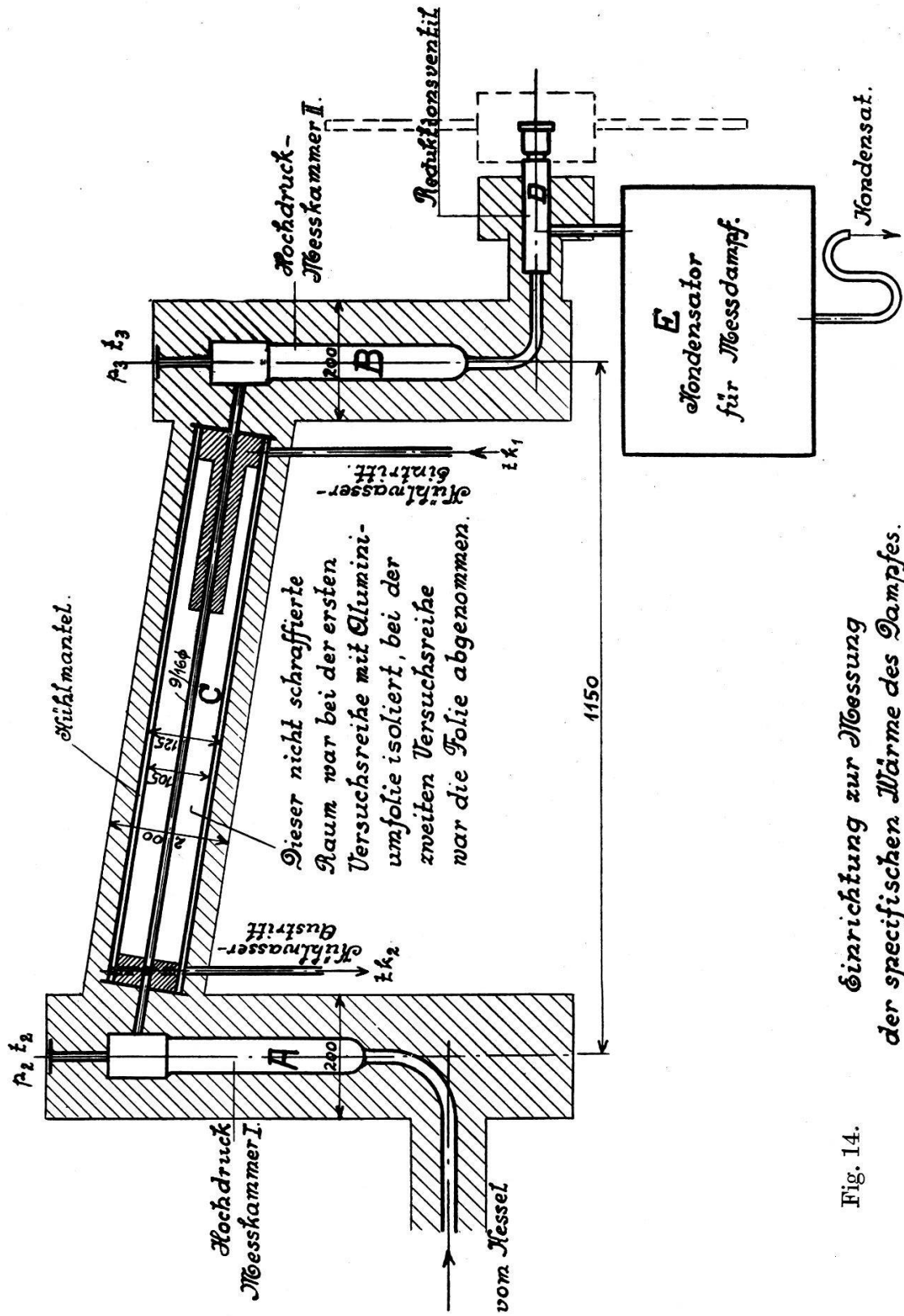


Fig. 14. Einrichtung zur Messung der spezifischen Wärme des Dampfes.

und Photo Fig. 15), mit welcher die spez. Wärme des Dampfes oder des Wassers bei verschiedenen Zuständen bestimmt werden konnte. Diese Messungen wurden zur Bestimmung des Wärmeinhaltes im besagten Gebiete benützt. Die Apparatur erhält ihren Hochdruckdampf von dem bestehenden elektrisch geheizten Hochdruckkessel *k* für ca. 16 kg Dampf pro Stunde. Sie arbeitet wie folgt:

Zwischen zwei Temperatur- und Druckmesstellen *A* und *B* (siehe Photo und Bild Fig. 14 und 15) für Hochdruckdampf ist ein etwa 1030 mm langes Eisenrohr bei *C* von 9 mm innerem und 16 mm äusserem Durchmesser eingebaut. Durch dieses Rohr

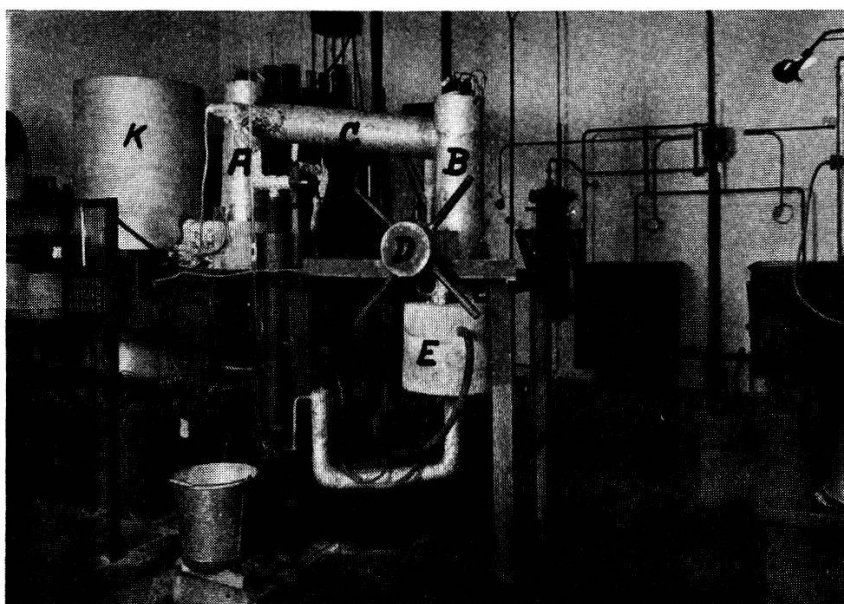


Fig. 15.

fliesst der zu messende Hochdruckdampf. Nach Verlassen der Messtelle *B* wird der Hochdruckdampf mit dem Drosselventil *D* auf ca.  $1 \text{ kg/cm}^2$  abgedrosselt, im Kondensator *E* niedergeschlagen und seine Menge gemessen. In dem Rohr *C* verliert der Dampf durch natürliche Wärmeleitung und Strahlung eine bestimmte Wärmemenge. Das Rohr war bei der ersten Messreihe mit einer 50 mm starken Lage von Aluminium-Folie isoliert. Bei der zweiten Messreihe wurde die Isolierung zum grössten Teil abgenommen, es blieb nur das obere und untere Ende des Rohres voll isoliert und am untern Austritts-Ende behielt das Rohr auf 300 mm Länge eine Isolierstärke von 25 mm Aluminium-Folie. Oberhalb der Isolierung ist ein wassergekühlter Zylinder von 105 mm innerem und 125 mm äusserem Durchmesser konzentrisch zum Dampfrohr angeordnet, mit welchem kalorimetrisch die aus dem fließ-

senden Dampfe durch natürliche Wärmeleitung und Strahlung nach aussen abgeführte Wärme gemessen wird. Dieser Kühlmantel war gegen aussen gut isoliert.

Die durch das Kalorimeter nicht erfassten zusätzlichen Wärmeverluste werden durch folgende zwei verschiedene Eichungsmethoden genau bestimmt:

1. Aus Eichungen der Apparatur bei  $25 \text{ kg/cm}^2$  und  $300$  bis  $450^\circ \text{ C}$  und mit Vergleich mit den  $c_p$ -Werten von KNOBLAUCH-Koch.

2. Aus der Differenz der Wärmehalte bei:

300 Atm.	zwischen	$375^\circ \text{ C}$	und	$427^\circ \text{ C}$
350 Atm.	„	$400^\circ \text{ C}$	„	$450^\circ \text{ C}$ und bei
400 Atm.	„	$400^\circ \text{ C}$	„	$450^\circ \text{ C}$

Diese Wärmehalte wurden bestimmt einmal aus Messungen von  $c_p$  und ein anderes Mal aus M.A.P. direkten Messungen der Wärmehalte. Dabei ergab sich bei den Verlusten eine Toleranz von insgesamt  $2 \text{ kg kal/h}$ , oder bezogen auf die Gesamtwärmemenge von  $400 \text{ kal/h}$  von rund  $0,5\%$ .

Aus der dem Hochdruckdampf abgeführten Wärmemenge, ferner aus der Menge des Hochdruckdampfes und aus der Temperaturdifferenz zwischen den Dampfzuständen bei den Messstellen *A* und *B* wird die mittlere spez. Wärme zu den Zuständen in *A* und *B* ermittelt.

Die Temperatur-Messtellen *A* und *B* sind in gleicher Art wie bei der früheren M.A.P.-Versuchsapparatur mit doppeltem Strahlungsschutz ausgeführt, damit die Temperaturmessung zuverlässig erfolgen kann. Vor der Messtelle *B* wird der Hochdruckdampf durch Wirbelung erzeugende Einbauten innig durchgemischt, damit er vollkommen homogen zur Messtelle *B* gelangt.

Bei den Versuchen wird mit einer Dampfmenge von ca.  $16 \text{ kg/h}$  gearbeitet, bei den Kontrollmessungen wird die Dampfmenge zwischen  $3$  bis  $16 \text{ kg/h}$  variiert.

Das Temperaturgebiet, welches durchgemessen wurde, umfasst das Gebiet von  $320^\circ \text{ C}$  bis  $450^\circ \text{ C}$ . In diesem Gebiete waren bei der ersten Versuchsreihe die im Kalorimeter abgeführten Wärmemengen im Mittel rund  $120 \text{ k kal/h}$ ; bei der zweiten Versuchsreihe rund  $400 \text{ k kal/h}$ . Bei beiden Versuchsreihen waren die zusätzlichen, vom Kalorimeter nicht erfassten, durch Eichung festgestellten Wärmeverluste rund  $40 \text{ k kal/h}$ , die mit einer Toleranz von  $\pm 2 \text{ k kal/h}$  genau bestimmt wurden.

Im Laufe der Versuche war es gelungen, den Mess- und Beobachtungsvorgang derart zu vervollkommen, dass die Toleranz der



zwischen  $A$  und  $B$  gemessenen Temperaturdifferenz im äussersten Falle  $= 0,03^{\circ} \text{C}$  war. Diese Genauigkeit wurde durch die Eichung der beiden Temperaturanzeigen (Platin Widerstandsthermometer) bei  $A$  und  $B$  beim Sattdampfzustand von  $200 \text{ kg/cm}^2$  täglich am Beginn und am Ende des Versuches erreicht. Die Temperaturanzeige in  $A$  und  $B$  wurde ausserdem von Zeit zu Zeit auch bei anderen Sattdampftemperaturen zwischen  $260^{\circ} \text{C}$  bis  $370^{\circ} \text{C}$  geeicht. Es hat sich bei allen diesen Eichungen eine vollkommene Übereinstimmung ergeben. Der Druckabfall im Messrohr  $C$  ist bei  $200 \text{ kg/cm}^2$  Sattdampf und  $16 \text{ kg/h}$  ca. nur  $0,01 \text{ kg/cm}^2$ .

Mit dieser Apparatur wurde das Gebiet von  $100$  bis  $400 \text{ kg/cm}^2$  bei den Temperaturen von  $320$  bis  $450^{\circ} \text{C}$  durchgemessen. Besonders eingehend ist bei der ersten Messreihe das Gebiet des kritischen Punktes erforscht worden.

In dem Diagramm Fig. 16 ist als Funktion von Druck und Temperatur die mittlere spez. Wärme

$$c_p = \frac{10}{\Delta t} \text{ kal/kg}^{\circ} \text{C}$$

angegeben. Sie ist also die mittlere spez. Wärme bei einer Wärmeentziehung von  $10 \text{ kal/kg}$ .

Als Mass der spez. Wärme ist im Diagramm nicht das  $c_p$ , sondern die Temperaturdifferenz  $\Delta t$  (reziproker Wert der  $c_p$ ) aufgetragen. Die Punkte der gleichen spez. Wärme für  $\Delta t = 1,5^{\circ}$ ,  $1^{\circ}$ ,  $0,5^{\circ}$ ,  $0,2^{\circ}$  und  $0,1^{\circ} \text{C}$  sind im Diagramm, ähnlich den Linien gleichen Niveaus in den Landkarten, eingezeichnet. Bei den eingetragenen gemessenen Punkten bedeutet die Ziffer die tatsächlich gemessene Temperaturdifferenz. Die Ziffern haben eine Toleranz von  $\pm 0,03^{\circ} \text{C}$ .

Im Diagramm Fig. 16 und 17 ist die Linie der maximalen spez. Wärme  $c_{p \text{ max}}$  als besondere Linie eingezeichnet. Sie erscheint als die natürliche Fortsetzung der Temperatur-Drucklinie des Sättigungszustandes unterhalb des kritischen Punktes. Im überkritischen Gebiet, oberhalb der kritischen Temperatur, ist sie die Trennungslinie zwischen zwei Phasen des Wasserdampfes, die sich bezüglich  $c_p$  verhalten wie Wasser und Dampf im Sättigungsgebiet unter der kritischen Temperatur (siehe M. JAKOB, Physik. Zeitschr. 36, 414, 1935).

Im Diagramm Fig. 16 erscheinen die drei  $V$ -förmigen Linien als umgeklappte Querschnitte durch die Niveaulinien bei den drei Drucken von  $225$ ,  $227$  und  $229 \text{ kg/cm}^2$ . Als  $c_p$ -Linien sind sie in Fig. 18 wiedergegeben.



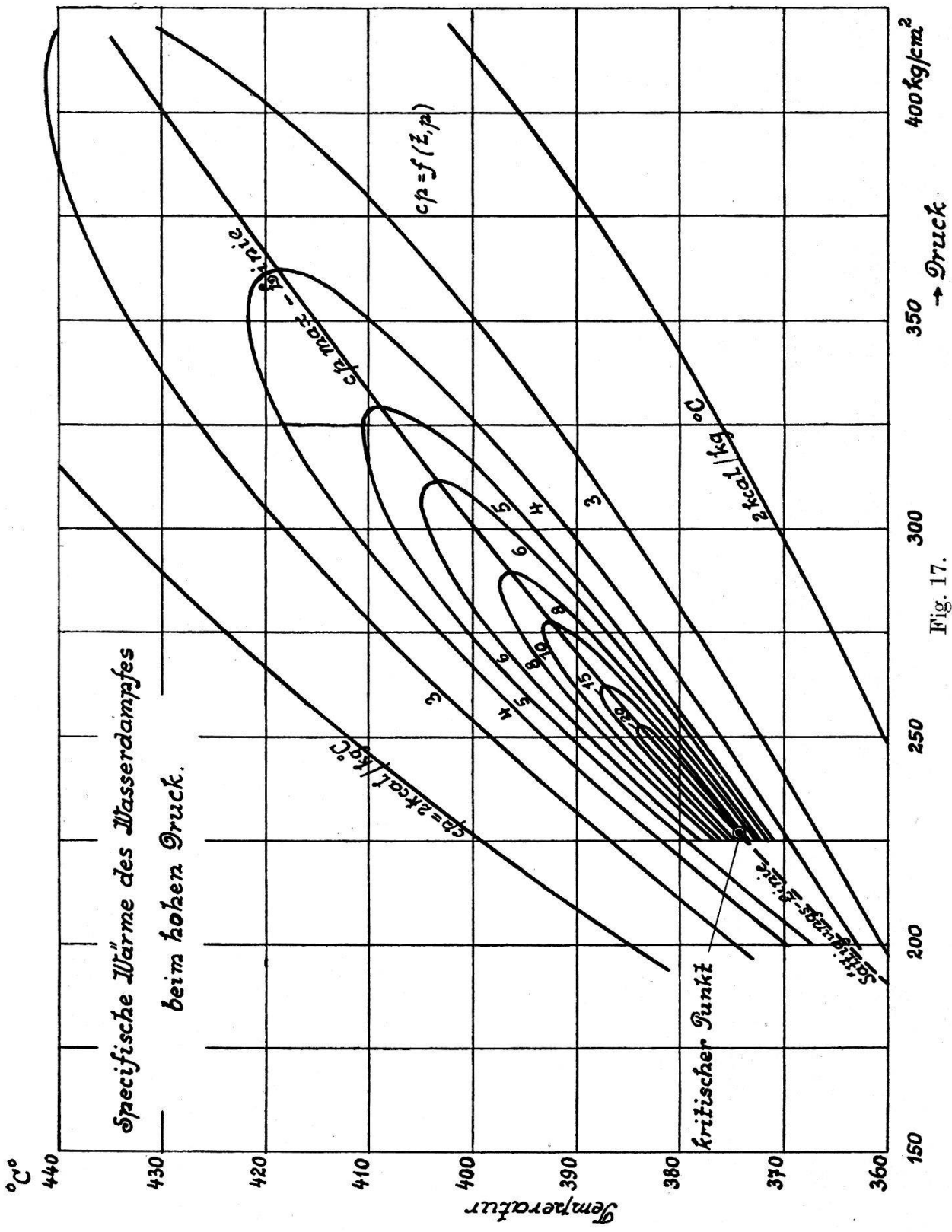


Fig. 17.

Ähnliche Messungen hat W. Кош (siehe Forschung Ing. Wes. 1932, S. 266) durchgeführt.

Daraus ergibt sich, dass nach unseren Messungen der kritische Punkt auf der Linie der maximalen spez. Wärme oberhalb von  $225 \text{ kg/cm}^2$ , aber unterhalb von  $227 \text{ kg/cm}^2$  liegt. Die Lage des amerikanischen und des deutschen kritischen Punktes ist darin eingezeichnet.

Oberhalb der Temperatur von  $374,5^\circ \text{ C}$  konnte keine latente Verdampfungswärme (zumindest keine die grösser wäre als  $10 \text{ kal/kg}$ ) festgestellt werden.

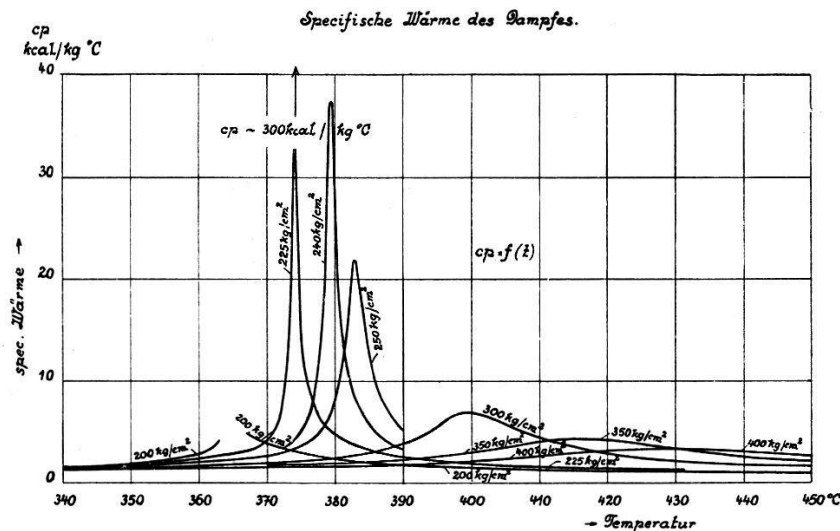


Fig. 18.

Mit den aus diesen Messungen bestimmten spez. Wärmen wurden die Wärmeinhalte nahe der Sättigung und beim kritischen Punkt unter Benützung der früheren Messungen der Wärmeinhalte bei höheren Überhitzungen bestimmt. Sie sind in den nachstehend angeführten Diagrammen Fig. 19 als Isothermen und als Isobaren eingezeichnet.

In der zweiten Messreihe wurde die spez. Wärme im Gebiete bis zu  $400 \text{ kg/cm}^2$  und bis zu  $450^\circ \text{ C}$  gemessen. Die Fig. 17 gibt in diesem Gebiete die Linien der gleichen spez. Wärme ähnlich wie bei Terrainaufnahme die Niveaulinien an. Der Schnitt für irgendein  $p = \text{konst.}$  ergibt das  $c_p$  als eine Welle mit einem Maximum für diesen Druck (Fig. 18). Die Trennungslinie  $c_{p \text{ max}}$  für zwei Phasen des Dampfes ist in dem Diagramm Fig. 17 eingetragen. Die Tabelle 3 enthält die von M.A.P. tatsächlich gemessenen spezifischen Wärmen im Gebiete des kritischen Punktes.

*Wärmeinhalt des Dampfes im Gebiete des kritischen Punktes.*

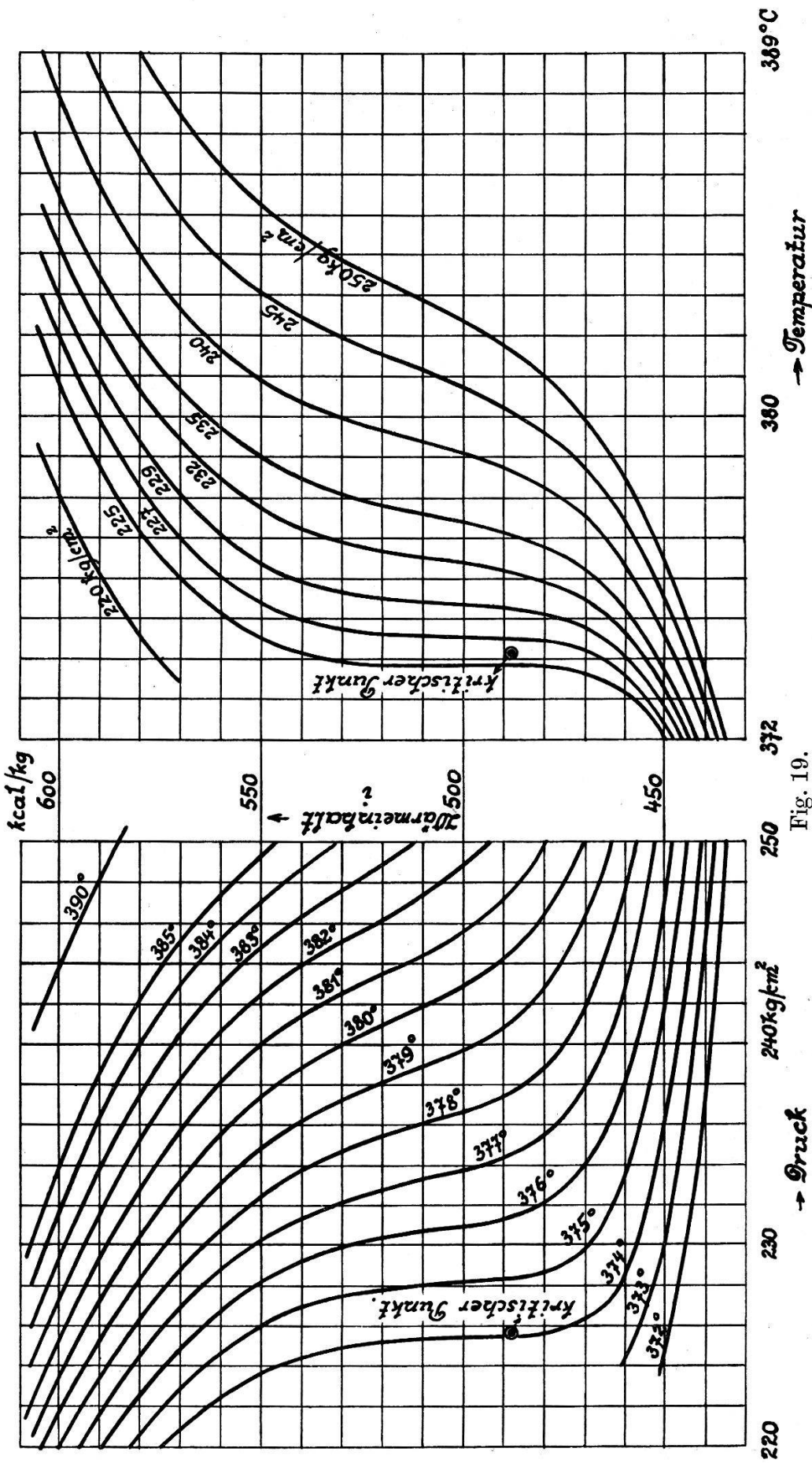


Fig. 19.

Tabelle 3.

Spezifische Wärme  $c_p$  für die mittlere Temperatur  $t_m$  aus einstündigen Versuchen mit ca. 16 kg Dampf pro Stunde.

$p$ kg/cm <sup>2</sup>	$t_m$ °C	$\Delta t$ °C	$\Delta i$ kal/kg	$c_p$ kal/kg °C	$p$ kg/cm <sup>2</sup>	$t_m$ °C	$\Delta t$ °C	$\Delta i$ kal/kg	$c_p$ kal/kg °C
I. Kleine Kühlung, ca. 120 kal/h.									
250	403,85	4,58	11,26	2,459	250	362,09	4,61	9,71	2,107
	403,37	4,52	11,24	2,486		358,08	4,58	9,06	1,978
	399,38	3,82	11,09	2,902		357,85	4,81	9,45	1,964
	399,76	3,87	11,02	2,848	220	374,46	1,37	10,12	7,38
	396,10	3,09	10,44	3,378		374,44	1,35	10,12	7,50
	396,19	3,10	10,47	3,378		369,50	1,93	10,05	5,21
	393,02	2,54	10,31	4,059		369,32	2,03	10,00	4,92
	393,32	2,65	10,45	3,944	200	368,24	2,18	9,65	4,43
	366,45	4,14	9,87	2,384		368,22	2,19	9,67	4,42
	366,40	4,16	9,88	2,375		361,68	2,75	9,56	3,48
	361,92	4,59	9,71	2,117		361,59	2,80	9,54	3,41
II. Grosse Kühlung, ca. 400 kal/h.									
400	440,89	12,26	36,55	2,981	300	420,03	10,91	31,36	2,874
	440,93	12,30	36,52	2,969		420,34	11,03	31,47	2,852
	428,94	10,83	35,27	3,257		412,15	7,85	30,98	3,947
	428,47	10,85	35,16	3,241		411,89	7,83	31,21	3,986
	417,49	11,56	34,05	2,946		405,46	5,39	30,28	5,617
	417,39	11,55	34,01	2,944		405,67	5,46	30,18	5,527
	404,64	14,00	32,75	2,339		401,06	4,45	29,47	6,623
	403,86	14,15	32,74	2,315		401,09	4,44	29,48	6,640
						396,63	4,64	28,67	6,179
350	442,93	15,75	37,54	2,384		396,44	4,69	28,57	6,091
	442,24	15,47	37,44	2,421		391,13	6,71	28,01	4,175
	429,11	10,51	34,88	3,318		390,93	6,83	28,24	4,134
	429,24	10,55	34,91	3,309		382,54	9,96	27,14	2,725
	420,02	7,97	32,70	4,102		383,39	9,58	26,94	2,813
	420,23	7,96	32,73	4,111		373,69	11,70	24,98	2,136
	411,90	7,68	31,97	4,163		372,68	11,95	25,05	2,097
	410,73	7,87	32,03	4,069		360,61	13,86	23,95	1,728
	402,92	9,36	31,15	3,328		360,54	13,90	23,88	1,718
	402,85	9,40	31,11	3,310					

Tabelle 3 (Schluss).

$p$ kg/cm <sup>2</sup>	$t_m$ °C	$\Delta t$ °C	$\Delta i$ kal/kg	$c_p$ kal/kg °C	$p$ kg/cm <sup>2</sup>	$t_m$ °C	$\Delta t$ °C	$\Delta i$ kal/kg	$c_p$ kal/kg °C	
250	399,74	9,96	29,23	2,936	225	384,34	7,82	27,22	3,480	
	400,59	10,31	29,14	2,826		377,95	4,13	27,28	6,605	
	392,60	6,48	27,93	4,311		377,88	4,09	27,24	6,659	
	392,77	6,56	27,82	4,241		375,14	1,73	27,34	15,81	
	387,98	3,93	27,41	6,975		375,10	1,73	27,55	15,93	
	388,04	3,98	27,42	6,888		372,71	2,13	25,24	11,85	
	384,92	2,15	28,54	13,273		372,81	1,97	25,33	12,85	
	384,76	2,07	28,57	13,80		368,80	6,22	24,65	3,962	
	383,11	1,38	28,24	20,46		368,59	6,36	24,63	3,871	
	383,11	1,36	28,16	20,71		361,07	10,18	24,34	2,391	
	381,06	2,33	27,57	11,828		360,94	10,28	24,42	2,375	
	381,02	2,32	27,55	11,87		220	379,19	6,44	27,02	4,196
	379,07	4,09	27,51	6,727			378,80	6,27	26,98	4,304
	378,57	4,40	27,03	6,142			365,36	7,63	24,31	3,185
	372,33	8,83	27,67	3,133			365,56	7,48	24,16	3,231
372,57	8,70	27,55	3,167	210	374,24		6,30	26,32	4,178	
362,76	10,76	23,11	2,148		375,08	6,72	26,73	3,978		
362,88	10,76	23,21	2,157		200	399,20	18,86	28,29	1,500	
240	383,04	3,27	27,31	8,350		400,85	19,50	28,33	1,453	
	383,09	3,31	27,63	8,349		355,64	9,71	23,01	2,369	
	380,76	1,51	27,45	18,18		355,96	9,46	22,72	2,402	
	380,82	1,55	27,44	17,71		150	369,14	18,17	24,54	1,351
	379,58	0,76	27,37	36,02			370,04	18,23	24,48	1,343
	379,58	0,77	27,45	35,65			354,27	12,86	23,49	1,827
	378,56	1,21	27,25	22,52			353,32	12,91	23,54	1,824
	378,45	1,35	27,26	20,19	100	329,32	17,84	20,98	1,176	
225	393,69	11,73	27,44	2,339		329,29	17,82	20,93	1,175	
	393,40	11,70	27,51	2,352						
	384,00	7,63	27,33	3,582						

**IV. Zustandsgleichung.**Beitrag von J. JůZA.<sup>1)</sup>*1. Einleitung.*

Die M.A.P.-Messungen des Wärmehaltes des Wassers und des Dampfes umfassen einen grösseren Druck- und Temperaturbereich als alle bisher bekannten Messungen. Beim Vergleich mit den bisherigen Zustandsgleichungen zeigt es sich, dass bei jeder solchen Gleichung systematische Abweichungen der errechneten und gemessenen Werte auftreten. Es war daher nötig, eine neue Zustandsgleichung aufzustellen. Als Unterlage dafür diente der gemessene Wärmehalt  $i$  (Kapitel I) und das graphisch ermittelte spezifische Volumen (Kapitel II). Bei der Aufstellung der Zustandsgleichung wurde immer wie im Diagramm  $i - p$ , so auch im Diagramm  $v - p$  gearbeitet, wodurch die Arbeit sehr erleichtert wurde. Die Zustandsgleichung sollte als Grundlage für technische Zwecke dienen. Es wurde also die Form  $v = f(p, T)$  gewählt, die viel bequemer und gebräuchlicher ist als eine Gleichung von der Form  $p = f(v, T)$ . Bei der Arbeit haben wir die sehr wichtige Forderung aufgestellt, dass die Gleichung nur im durchgemessenen Bereich gelten soll. Jede Extrapolation wurde ausgeschlossen, da sie auch bei grösster Sorgfalt sehr unsicher ist und fast immer zu systematischen Abweichungen führt, die weit grösser sind, als man erwartet. Die Zustandsgleichung wurde auf Grund der Messungen der M.A.P. aufgebaut. Von fremden Unterlagen wurden nur der Wärmehalt des Satttdampfes, und zwar die Werte der 3. internationalen Dampf tafelkonferenz in Washington<sup>2)</sup> und die spezifischen Volumina bei 400° C nach amerikanischen Angaben (A.S.M.E.) benützt.

*2. Form der Zustandsgleichung.*

Die Theorie liefert nur wenig für eine Zustandsgleichung, welche auch bei grösseren Drucken gelten soll. Es lassen sich nur aus der kinetischen Gastheorie das spezifische Volumen bei  $p = 0$  und aus den quantentheoretischen Erwägungen die spezifische Wärme ebenfalls bei  $p = 0$  bestimmen. Diese beiden Unterlagen wurden verwendet. Nach längeren Versuchen wurde die nachstehende Form der Zustandsgleichung gewählt:

$$v = \frac{RT}{p} - \left[ a + b \left( \frac{p}{10^6} \right) + c \left( \frac{p}{10^6} \right)^4 \right]. \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Ing. Dr. techn. bei den Skodawerken Plzeň.

<sup>2)</sup> Z. V. d. I., Band 79, 1935, S. 1360.



Hierin hat, bei Benützung der Einheiten kg, m, °C, die Gaskonstante  $R$  den Wert 47,05.  $T$  ist die absolute Temperatur ( $t + 273,2$ ) und  $p$  bezeichnet den Druck in kg/m<sup>2</sup>.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sind Funktionen der absoluten Temperatur.

Aus dieser Gleichung lässt sich mittels der thermodynamischen Beziehung:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = -A T^2 \left(\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

der Wärmeinhalt errechnen. Dabei ist  $A = 1/426,99$  das mechanische Wärmeäquivalent. Durch Einsetzen der entsprechend umgeformten Gleichung (1) in die Gleichung (2) und darauffolgender Integration der Gleichung (2) erhält man den Wärmeinhalt wie folgt:

$$i = i_0 - \left[ d \left(\frac{p}{10^6}\right) + e \left(\frac{p}{10^6}\right)^2 + f \left(\frac{p}{10^6}\right)^5 \right]. \quad (3)$$

Hierin sind  $i_0$  der Wärmeinhalt bei  $p = 0$  und  $d$ ,  $e$ ,  $f$  die Funktionen der absoluten Temperatur. Aus diesem Rechnungsgang ist auch ersichtlich, dass die Messung des Wärmeinhaltes für die Bestimmung des spezifischen Volumens sehr günstig ist, weil man dazu nur eine Derivation nach  $p$  und eine Integration nach  $T$  braucht. Es ist also für jede Linie des konstanten Druckes nur eine Integrationskonstante nötig, die aus den amerikanischen Volumenmessungen bei 400° C bestimmt war.

### 3. Bestimmung von $i_0$ .

Die M.A.P. hat den Wärmeinhalt des Wasserdampfes bei  $p = 1$  kg/cm<sup>2</sup> im Bereich 150 bis 550° C gemessen. Die Messresultate wurden mittels der Methode der kleinsten Quadrate auf folgendem Wege ausgeglichen:

Es wurde die Differenz zwischen dem gemessenen und den aus den Mollierschen Dampftabellen entnommenen Werten gebildet. Dabei zeigten sich systematische Abweichungen, welche sich durch eine Gleichung von der Form

$$\Delta i = a_1 + a_2 t + a_3 t^2$$

ausdrücken lassen. Die Konstanten  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  wurden mittels der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die so gewonnenen Wärmeinhalte sind in der Tabelle 1, Kapitel I, zusammengestellt.

Bei der Durchsicht der Resultate zeigte es sich, dass die spezifische Wärme längs der Linie 1 kg/cm<sup>2</sup> nur wenig von den

aus der Quantentheorie errechneten Werten verschieden ist. Es wurde daher beschlossen, bei der endgültigen Aufstellung der Zustandsgleichung die spezifische Wärme bei  $p = 0$  aus den Resultaten der Quantentheorie zu errechnen<sup>1)</sup>. Da jedoch der aus der Quantentheorie abgeleitete Ausdruck umständlich und für die Bestimmung von  $i$  nicht bequem ist, wurde für  $c_p$  folgende empirische Formel benützt:

$$c_{p0} = 0 \cdot 4402 + 0 \cdot 0095 \left( \frac{t}{100} \right) + 0 \cdot 00072 \left( \frac{t}{100} \right)^2. \quad (4)$$

Die Übereinstimmung mit den neuesten Angaben<sup>2)</sup> ist gut, so dass im Bereiche 100 bis 600° C keine grösseren Abweichungen als  $1/500$  vorkommen. Bei 0° C beträgt die Differenz ca.  $1/2$  %. Durch Integration erhält man  $i_0$  bei  $p = 0$ . Die Integrationskonstante wurde auch aus den M.A.P.-Messungen bei 1 kg/cm<sup>2</sup> bestimmt.

Mittels der vorläufig bestimmten Konstanten der Zustandsgleichung wurden die Messpunkte bei 1 kg/cm<sup>2</sup> auf  $p = 0$  extrapoliert und aus diesen wurde die Integrationskonstante bestimmt. Nach dieser Operation ergab sich für  $i_0$  folgender Ausdruck:

$$i_0 = 597 \cdot 6 + 0 \cdot 4402 t + 0 \cdot 475 \left( \frac{t}{100} \right)^2 + 0 \cdot 024 \left( \frac{t}{100} \right)^3. \quad (5)$$

Eine neue Durchrechnung des Wärmeinhaltes längs der Linie 1 kg/cm<sup>2</sup> ist aus der Tabelle 4 ersichtlich. Die Übereinstimmung mit der ursprünglichen Linie (Tabelle 1, Kapitel I) ist ausgezeichnet. Bis 500° C stimmen beide Linien bis auf  $\pm 0,1$  Kcal/kg überein. Erst bei 550° C tritt eine Differenz von 0,3 Kcal/kg auf.

#### 4. Bestimmung der Temperaturfunktionen.

Im  $i, p$ -Diagramm wurden die Isothermen 550, 500, 450 usw. teils aus den gemessenen, teils aus den graphisch ausgeglichenen Werten gezeichnet. Für jede Isotherme wurden die Werte von  $d, e, f$  der Gleichung (3) bestimmt. Dann wurden  $\log d, \log e$  und  $\log f$  abhängig von  $\log T$  aufgetragen. Dabei zeigte es sich, dass es nicht möglich ist, diese Werte als eine einfache Potenz der absoluten Temperatur zu betrachten. Es war nötig, zwei- bzw. dreigliedrige Funktionen von  $T$  zu wählen. Für die vorläufige Bestimmung der Funktionen wurde eine Menge recht ver-

<sup>1)</sup> Näheres JUSTI, Forschung, Band 2, 1931, S. 117.

<sup>2)</sup> JUSTI und LÜDER, Forschung, Band 6, 1935, S. 210, und KEYES, SMITH, GERRY, Mechanical Engineering, Bd. 57, 1935, S. 164.

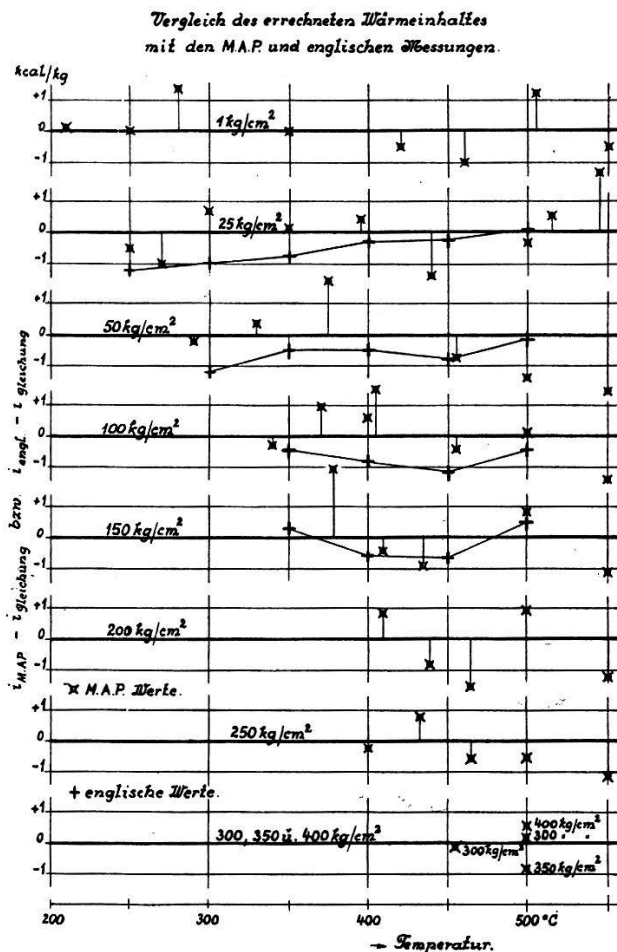
Tabelle 4.

Vergleich der gerechneten mit den gemessenen Werten vom  
Wärmeinhalt in Kcal/kg.

Druck kg/cm <sup>2</sup>	Temperatur °C	Wärmeinhalt		gemessen - Gleichung	Druck kg/cm <sup>2</sup>	Temperatur °C	Wärmeinhalt		gemessen - Gleichung		
		M.A.P. gemes- sen <sup>1)</sup>	aus der Glei- chung				M.A.P. gemes- sen <sup>1)</sup>	aus der Glei- chung			
1	150	662,9	663,0	- 0,1	100	400	741,0	740,4	+ 0,6		
	210	691,5	691,4	+ 0,1		405	745,5	744,0	+ 1,5		
	250	710,2	710,2	0,0		455	777,5	777,9	- 0,4		
	280	725,8	724,5	+ 1,3		500	806,2	806,1	+ 0,1		
	350	758,1	758,1	0,0		550	834,8	836,2	- 1,4		
	420	791,8	792,3	- 0,5		150	378	690,4	688,2	+ 2,2	
	460	811,2	812,2	- 1,0			410	721,4	721,8	- 0,4	
	505	836,1	834,9	+ 1,2			435	742,5	743,4	- 0,9	
	550	857,4	857,9	- 0,5			500	792,1	791,3	+ 0,8	
							550	823,5	824,4	- 1,1	
25	250	688,1	688,6	- 0,5	200	410	690,4	689,6	+ 0,8		
	270	700,0	701,0	- 1,0		440	722,8	723,6	- 0,8		
	300	719,4	718,7	+ 0,7		465	745,3	746,8	- 1,5		
	350	746,7	746,6	+ 0,1		500	776,3	775,4	+ 0,9		
	395	771,3	770,9	+ 0,4		550	810,7	811,9	- 1,2		
	440	793,3	794,7	- 1,4		225	400	652,6	652,0	+ 0,6	
	500	826,1	826,4	- 0,3			250	400	623,0	623,2	- 0,2
	515	834,8	834,3	+ 0,5				433	686,5	685,7	+ 0,8
	545	852,1	850,2	+ 1,9				465	724,3	724,8	- 0,5
								500	757,7	758,2	- 0,5
				550	797,7	798,8		- 1,1			
50	290	691,5	691,7	- 0,2	300	455	685,4	685,5	- 0,1		
	330	720,5	720,2	+ 0,3		500	740,0	739,8	+ 0,2		
	375	750,2	748,5	+ 1,7		500	719,0	719,8	- 0,8		
	455	794,1	794,8	- 0,7		500	698,6	698,1	+ 0,5		
	500	818,5	819,9	- 1,4							
	550	845,7	847,5	- 1,8							
100	340	689,3	689,6	- 0,3							
	370	718,0	717,1	+ 0,9							

<sup>1)</sup> Tatsächlich gemessene, nicht ausgeglichene Werte.

schiedener Methoden benützt. Meistens wurde bei der Benützung von logarithmischen Skalen zu den gewünschten Werten von  $d, e, f$  eine einfache Potenz der absoluten Temperatur so lange addiert, bis man im Diagramm eine Gerade erhielt, was die Verwendbarkeit eines zweigliedrigen Ausdruckes zeigt. In ähnlicher Weise wurden auch die Funktionen für die Werte  $a, b, c$  der



*In den Diagramme ist aufgetragen  $i_{M.A.P.}$ -Gleichung bzw.  $i_{engl.}$ -Gleichung  
Die  $\pm 0$  Linie entspricht den Werten der Gleichung.*

Fig. 20.

Gleichung (1) bestimmt. Die Gleichung (2) diente ständig als Kontrolle der gefundenen Funktionen für  $v$  und  $i$ . Die Auffindung befriedigender Temperaturfunktionen erforderte begreiflicherweise ausserordentlich viel Zeit und Mühe. Die endgültige Form der Funktionen  $a, b, c, d, e, f$  lautet wie folgt:

$$a = \frac{0 \cdot 102}{\left(\frac{T}{100}\right)^2} + \frac{0 \cdot 046}{\left(\frac{T-220}{100}\right)^2} - 0 \cdot 000438 \quad (6)$$

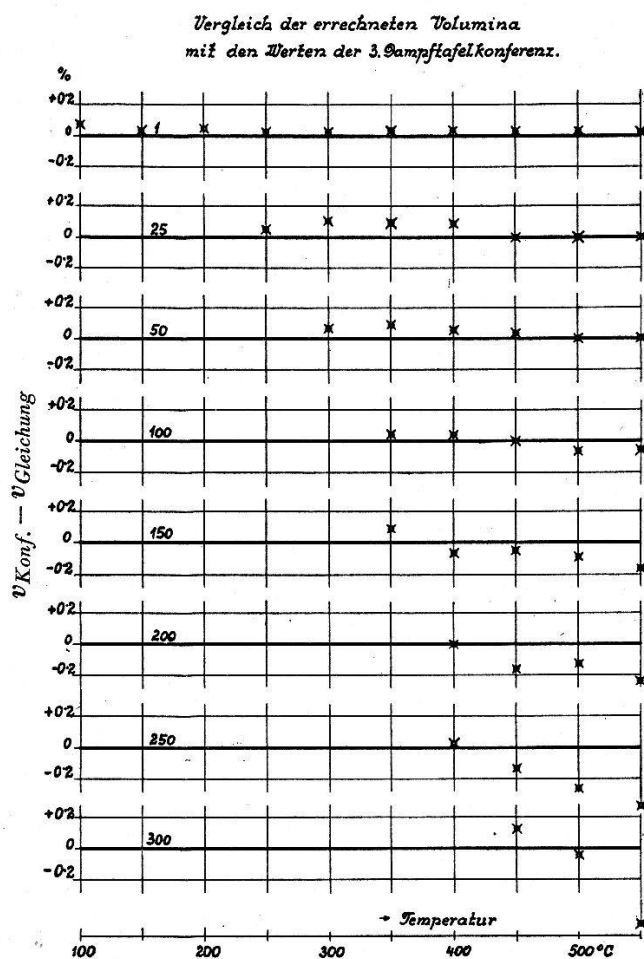
$$b = \frac{2 \cdot 655}{\left(\frac{T}{100}\right)^8} - 0 \cdot 000062 \quad (7)$$

$$c = \frac{2 \cdot 9 \times 10^{14}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{22}} - \frac{3 \cdot 78 \times 10^{13}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{21}} \quad (8)$$

$$d = \frac{716 \cdot 64}{\left(\frac{T}{100}\right)^2} + \frac{107 \cdot 73}{\left(\frac{T-220}{100}\right)^2} \left[ 3 + \frac{440}{T-220} \right] - 1 \cdot 026 \quad (9)$$

$$e = \frac{2 \cdot 7981 \times 10^7}{\left(\frac{T}{100}\right)^8} - 0 \cdot 0726 \quad (10)$$

$$f = \frac{3 \cdot 1242 \times 10^{18}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{22}} - \frac{3 \cdot 8952 \times 10^{17}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{21}} \quad (11)$$



In den Diagramme ist aufgetragen  $v_{\text{Konf.}} - v_{\text{Gleichung}}$  in Prozenten von  $v_{\text{Gleichung}}$ . Die  $\pm 0$  Linie entspricht den Werten der Gleichung.

Fig. 21.

Mit dieser Zustandsgleichung (1) wurde sowohl im Überhitzungsgebiete als auch an der Sättigungsgrenze eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten und den Angaben der 3. Dampftafelkonferenz erreicht.

### 5. Vergleich des errechneten Wärmeinhaltes mit den M.A.P.-Messwerten.

In der Tabelle 4 sind die von der M.A.P. gemessenen und die aus der Zustandsgleichung errechneten Werte des Wärmeinhaltes eingetragen. Der Unterschied der gemessenen und errechneten Werte des Wärmeinhaltes in Kcal/kg ist in Fig. 20 für die Isobaren 1 bis 400 kg/cm<sup>2</sup> dargestellt. Die grösste Abweichung beträgt 2,2 Kcal/kg. Die mittlere Abweichung von allen 51 Messpunkten, die im Gültigkeitsbereiche der Gleichung liegen, beträgt nur 0,75 Kcal/kg, also ungefähr 0,1%. In der Fig. 20 sind auch die auf der 3. Dampftafelkonferenz angegebenen englischen Messwerte eingetragen. Die Übereinstimmung ist auch hier gut, jedoch sind die englischen Werte systematisch niedriger als unsere. In der Fig. 24 sind die Differenzen zwischen den gemessenen und den errechneten Werten auf den Isothermen 500 und 550° C dargestellt. In der Tabelle 5 ist der errechnete Wärmeinhalt für die Intervalle von 50° C und 50 kg/cm<sup>2</sup> eingetragen.

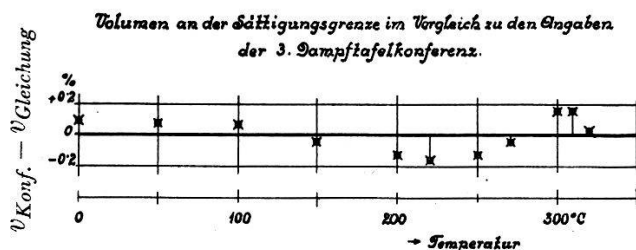


Fig. 22.

### 6. Vergleich des spezifischen Volumens des überhitzten Dampfes aus der Gleichung mit den Werten der 3. Dampftafelkonferenz.

Das aus der Gleichung errechnete spezifische Volumen für die Intervalle von 50° C und 50 kg/cm<sup>2</sup> ist in der Tabelle 5 angegeben. Einen Vergleich mit den Angaben der 3. Dampftafel-

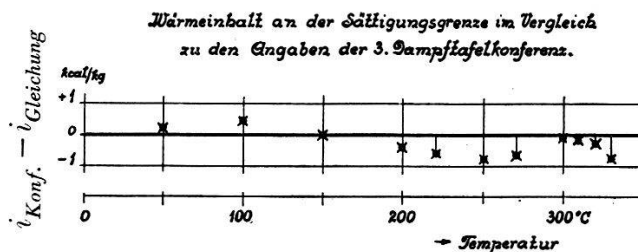


Fig. 23.

konferenz gibt die Fig. 21. Im Bereiche bis 450° C fassen die Volumenangaben der 3. Dampftafelkonferenz in der Hauptsache auf den amerikanischen Volumenmessungen. Dagegen bei 500 und 550° C beruhen sie nur auf Extrapolation. Bis 450° C liegen

Tabelle 5.

Enthalpie oder Wärmeinhalt  $i$  des überhitzten Dampfes in kcal/kg und spezifisches Volumen  $v$  des überhitzten Dampfes in  $\text{cm}^3/\text{g}$ , beide nach der Gleichung.

Druck kg/cm <sup>2</sup>	$i$ $v$	Temperatur in °C									
		100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
1	$i$ $v$	638,8 1728,7	663,0 1974,5	686,6 2215,1	710,2 2453,4	734,0 2690,5	758,1 2927,2	782,5 3163,3	807,2 3399,4	832,3 3635,1	857,9 3870,9
25	$i$ $v$			688,6 88,96		718,7 101,0	746,6 112,0	773,5 122,5	800,0 132,7	826,4 142,7	852,8 152,6
50	$i$ $v$					699,3 46,38	733,1 53,07	763,4 59,02	792,1 64,58	819,9 69,92	847,5 75,10
100	$i$ $v$						699,5 23,02	740,4 27,04	774,7 30,41	806,1 33,47	836,2 36,34
150	$i$ $v$						646,8 11,97	712,3 16,11	755,4 18,91	791,3 21,27	824,4 23,40
200	$i$ $v$							675,7 10,31	733,5 13,07	775,4 15,13	811,9 16,91
250	$i$ $v$							623,2 6,365	708,2 9,473	758,2 11,42	798,8 13,01
300	$i$ $v$								678,0 6,970	739,8 8,927	785,2 10,40
350	$i$ $v$									719,8 7,126	
400	$i$ $v$									698,1 5,761	

aus der Gleichung errechnete Volumina innerhalb der Toleranzen der 3. Dampftafelkonferenz, bei 500 und 550° C liegt jedoch eine systematische Abweichung vor, da unsere Werte etwas grösser sind, so dass sie zum Teil die Toleranzen überschreiten. Da unsere Angaben auf Grund der gemessenen Isothermen von 500° und 550° C errechnet wurden, dürften sie den tatsächlichen Werten näherkommen als die durch reine Extrapolation gefundenen.

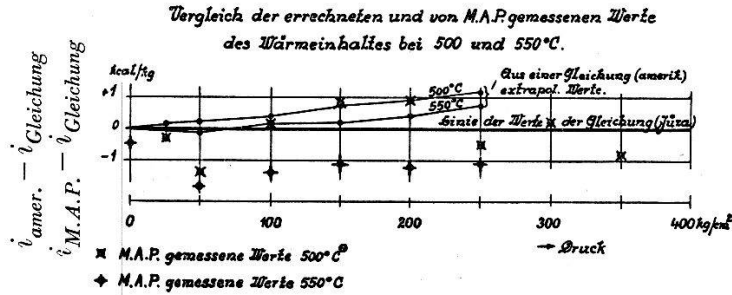


Fig. 24.

### 7. Sättigungsgrenze.

Die Tabelle 6 gibt das errechnete spezifische Volumen und den Wärmeinhalt des Sattdampfes an. In der Fig. 23 sind die

Tabelle 6.

Spezifisches Volumen in  $\text{cm}^3/\text{g}$  und Wärmeinhalt des Sattdampfes in  $\text{kcal}/\text{kg}$  nach der Gleichung.

Temperatur in °C	Sättigungs- druck $\text{kg}/\text{cm}^2$	Spezifisches Volumen $\text{cm}^3/\text{g}$	Wärmeinhalt $\text{kcal}/\text{kg}$
0	0,006228	206.100	597,3
50	0,12578	12.037	618,7
100	1,03323	1.672,2	638,7
150	4,8535	392,58	655,7
200	15,857	127,35	667,2
220	23,659	86,20	669,6
250	40,560	50,125	669,7
270	56,137	35,608	666,7
300	87,611	21,594	656,3
310	100,64	18,274	651,0
320	115,12	15,435	644,5
330	131,18	12,997	636,8
340	148,96	10,888	627,8

Unterschiede des aus den Angaben der 3. Dampftafelkonferenz entnommenen Wärmeinhaltes gegenüber den errechneten Werten im Bereich von 0 bis 330° C aufgetragen. Alle diese Werte liegen



innerhalb der Toleranzen. Fig. 22 zeigt den Vergleich zwischen Sattedampfvolumen nach der 3. Dampf tafelkonferenz und nach der Gleichung im Bereiche von 0 bis 330° C. Die Werte bei 200, 220, 250, 300 und 330° C sind ausserhalb der Rahmentafel-Toleranzen. In diesem Zusammenhange wird auf folgenden Artikel verwiesen. Im Mechanical Engineering vom Februar 1934 haben KEYES, SMITH und GERRY einen Vergleich zwischen den amerikanischen Messungen und der Zustandsgleichung veröffentlicht, aus dem man in der dort angegebenen Fig. 1 ersieht, dass gerade bei grösseren spezifischen Volumina, also im strittigen Gebiet, die von den Amerikanern gemessenen Werte von den von ihnen errechneten sehr oft systematisch um mehr als 0,1% verschieden sind. Es scheint also, dass die Toleranz von 0,1% für die Sattedampfvolumina von 0 bis 300° C zu klein ist. Aus diesem Grunde erscheinen die Rahmentafel-Toleranzen oberhalb 450° C zu eng gewählt.

#### 8. Geltungsbereich der Zustandsgleichung.

Im vorliegenden Aufsätze wurde bewiesen, dass die Zustandsgleichung im Bereiche von 0° C bis 320° C für Sattedampf und für überhitzten Dampf gilt. Bei höheren Temperaturen gilt die Gleichung bei 350° C bis 150 kg/cm<sup>2</sup>, bei 400° C bis 250 kg/cm<sup>2</sup>, bei 450° C bis 300 kg/cm<sup>2</sup>, bei 500° C bis 400 kg/cm<sup>2</sup> und bei 550° C bis 250 kg/cm<sup>2</sup>, welcher Druck der höchste bei dieser Temperatur von M.A.P. gemessene war.

---