VDI-Forschungsheft 511

BIBLIOTECA
ESCOLA POLITECNICA
Classif.

DK 536.71: 533.17: 546.11: 547.211 + 546.11: 547.313.2

Refah Ayber, Mannheim

Thomson-Joule-Effekt von Methan-Wasserstoff- und Äthylen-Wasserstoff-Gemischen

Mit 47 Bildern und 9 Tafeln

Mitteilung der Forschungsgruppe
für Wärme- und Kältetechnik
im Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen

1965

VDI-VERLAG GMBH DÜSSELDORF
Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure

Titelaufnahme dieses VDI-Forschungsheftes für eine Literaturkartei
(Literaturkarte im Bibliotheksformat)

[1] DK 536.71 : 533.17 546.11 : 547.211 546.11 : 547.313.2	Ayber, Refah: Thomson-Joule-Effekt von Methan-Wasserstoff- und Äthylen-Wasserstoff-Gemischen. Düsseldorf: VDI-Verlag. 1965. 36 S. m. 47 Bild. u. 9 Taf. DIN A 4 (VDI-Forschungsheft 511)

[1]) Raum für Ordnungsmerkmale (z. B. DK-Zahl, Verfasser)

Dieses Forschungsheft enthält zahlreiche Einzelheiten, zu deren Klassifikation und Auswertung folgende DK-Zahlen herangezogen werden können:

536.63/.65 : 536.71 : 533.27	Thermische und kalorische Zustandsgrößen von Gasgemischen
533.17 : 546.217 : 62–543.7.004.13	Drosselversuche mit Luft in einem offenen System (Thomson-Joule-Entspannung)
533.17 : 62–543.7.004.13 546.217 : 547.211 : 547.313.2	Drosselversuche mit Luft, Methan und Äthylen
533.17 : 62–543.7.004.13 546.11–185 : 547.211 + 546.11–185 : 547.313.2	Drosselversuche mit Methan-Wasserstoff-Gemischen und Äthylen-Wasserstoff-Gemischen
531.787.085 + 536.531 + 543.544	Meßgeräte zur Ermittlung des Thomson-Joule-Effekts (Widerstandsthermometer, Druckmeßgeräte, Gaschromatographen)
536.71 : 533.17 : 533.27 : 533.12.004.13 (084.21)	Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts von der Konzentration einiger Gasgemische in graphischer Darstellung
536.71 : 533.17 : 546.11 (084.21)	Darstellung des Thomson-Joule-Effekts für beliebige Wasserstoffgehalte und beliebige Anfangszustände in Arbeitsdiagrammen

© VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1965

Kein Teil dieses Heftes darf in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgend ein anderes Verfahren – ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden.

All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form by photostat, microfilm or any other means, without written permission from the publishers.
Printed in Germany. Druck: Buch- und Verlagsdruckerei H. Heenemann KG, Berlin.

Summary

Joule-Thomson effect in methane-hydrogen and ethylene-hydrogen mixtures

By *Refah Ayber*, Mannheim

The Joule-Thomson effect of methane-hydrogen and of ethylene-hydrogen mixtures has been experimentally determined at temperatures between −38 and 42 °C and pressures up to 90 atm. A specially constructed valve was used as throttling device. Preliminary tests with air proved the reliability of the experimental set-up. The variation of the Joule-Thomson effect with the composition is presented as isothermal curves for a series of pressures. Furthermore, the dependency of the Joule-Thomson effect on all three variables (pressure, temperature and composition) could be graphically correlated in a single working diagram for each binary gas system. By means of empirically derived equations for the Joule-Thomson effect and using appropriate thermodynamic relations, the enthalpy and the specific heat at constant pressure can be calculated for any composition of the mixtures investigated.

Inhalt

Seite

1. Einleitung 5

2. Versuchsanlage, Meßgeräte und Meßverfahren 7
2.1 Allgemeines 7
2.2 Drosselstelle 8
2.3 Aufbau der Anlage 9
2.4 Temperaturmeßgeräte 11
2.5 Druckmeßgeräte 12
2.6 Weitere Meßgeräte 12
2.7 Temperaturmessung 12
2.8 Druckmessung 14
2.9 Gasanalyse 14

3. Genauigkeitsuntersuchung 15
3.1 Fehlermöglichkeiten bei der Messung 15
3.2 Genauigkeit der Versuche 16

4. Versuchsausführung und Meßergebnisse 17
4.1 Allgemeines zur Versuchsausführung 17
4.2 Vorversuche und Prüfung der Versuchseinrichtung 17
4.21 Versuche mit Luft 17
4.22 Versuche mit Methan und Äthylen 19
4.3 Meßergebnisse 21
4.31 Methan-Wasserstoff-Gemische 21
4.32 Äthylen-Wasserstoff-Gemische 23
4.4 Darstellung der Meßergebnisse in einem Arbeitsdiagramm 27
4.5 Zusammenhang zwischen Thomson-Joule-Effekt und kalorischen sowie thermischen Zustandsgrößen 29
4.6 Darstellung der Meßergebnisse durch Näherungsgleichungen 30

5. Berechnung der kalorischen Zustandsgrößen 33
5.1 Druckabhängigkeit der Enthalpie 33
5.2 Spezifische Enthalpie 33
5.3 Spezifische Wärme bei konstantem Druck 35

6. Zusammenfassung 35

7. Schrifttum 35

1. Einleitung*)

In der Thermodynamik kennt man zwei Arten von Drosselvorgängen. Sie unterscheiden sich nur durch die Art der thermodynamischen Systeme, in denen die Drosselung stattfindet.

Die ersten Drosselversuche nahm *J. P. Joule* im Jahr 1843 mit einem geschlossenen System vor. Dabei strömte Luft aus einem unter Überdruck stehenden Behälter nach adiabater Drosselung in einem Ventil in einen evakuierten Behälter. Diesen Überströmprozeß nennt man die Joule-Entspannung oder die freie Entspannung. Für ein solches geschlossenes System lautet der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$Q_{12} - L_{12} = U_2 - U_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

mit Q_{12} als der dem System zugeführten Wärme, L_{12} als der vom System verrichteten Arbeit sowie U_1 und U_2 als der inneren Energie des Systems im Zustand 1 vor bzw. im Zustand 2 nach der Zustandsänderung. Da bei der adiabaten Drosselung nach *J. P. Joule* keine Arbeit geleistet und keine Wärme zugeführt wird, folgt

$$U_2 = U_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2),$$

d. h. die innere Energie der Luft ändert sich in diesem Fall bei der Entspannung nicht. Ferner stellte *J. P. Joule* bei seinen Versuchen keine Temperaturänderung der sich entspannenden Luft fest und schloß daraus, daß die Änderung des Drucks p bzw. des Volums v keinen Einfluß auf die innere Energie hat und somit die innere Energie der Luft allein eine Funktion der Temperatur T ist. Genauere Messungen aus späterer Zeit ergaben jedoch, daß die Joule-Entspannung tatsächlich doch eine Temperaturänderung des Gases zur Folge hat, die allerdings bei niedrigen Anfangsdrücken sehr klein bleibt. Die Angabe $U = \mathrm{f}\,(T)$ gilt somit exakt nur für den Fall $p \to 0$, der dem Zustand eines idealen Gases entspricht.

In den Jahren von 1852 bis 1862 haben *J. P. Joule* und *W. Thomson* [1; 2] Drosselversuche mit Luft in einem offenen System ausgeführt. Strömende Luft wurde durch einen porösen Pfropfen adiabat gedrosselt; Messungen lieferten den Druckabfall sowie die Temperaturänderung der Luft. Diesen Drosselprozeß eines strömenden Stoffes nennt man die Thomson-Joule-Entspannung. Für ein solches offenes System lautet der erste Hauptsatz unter der Voraussetzung stationärer Bedingungen

$$Q_{12} - L_{12} = m\left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + g\,z_2\right) - m\left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + g\,z_1\right) \quad \ldots \quad (3).$$

Hierin bedeuten außer den bereits erwähnten Größen m die durch das System strömende Gasmasse, u die spezifische innere Energie des Gases, c seine Geschwindigkeit, g die Fallbeschleunigung und z die Höhe über einem Bezugsniveau. Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf den Anfangs- und den Endzustand des strömenden Stoffs in dem betrachteten System. Bei der Thomson-Joule-Entspannung besteht die Gesamtarbeit L_{12} nur aus der Verdrängungsarbeit; es ist also

$$L_{12} = m\,(p_2\,v_2 - p_1\,v_1) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

mit p_1 und p_2 als dem Druck sowie v_1 und v_2 als dem spezifischen Volum des Gases vor bzw. nach der Entspannung. Für die adiabate Thomson-Joule-Entspannung folgt mit Gl. (4) aus Gl. (3)

$$m\,(u_1 + p_1\,v_1) = m\,(u_2 + p_2\,v_2) + m\left(\frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2}\right) + m\,(g\,z_2 - g\,z_1) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5).$$

Da sich die potentielle Energie nicht ändert und ferner das Geschwindigkeitsglied in der Regel so klein ist, daß es vernachlässigt werden kann, ergibt sich, daß die spezifische Enthalpie i konstant bleibt, also für die beiden Zustände vor und nach der Entspannung

$$i_1 = i_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

gilt. Die Enthalpie des strömenden Gases ist also nach der Drosselung gleich seiner Enthalpie vor der Drosselung.

Da die Enthalpie realer Gase von der Temperatur und vom Druck abhängt, tritt bei der Thomson-Joule-Entspannung eines Gases eine Temperaturänderung auf, die man als Thomson-Joule-Effekt bezeichnet und die meist einer Abkühlung entspricht. Die mit einem unendlich kleinen Druckabfall ∂p verbundene Temperaturänderung nennt man den differentiellen Thomson-Joule-Effekt $\mu = (\partial T/\partial p)_i$. Drosselt man dagegen das strömende Gas auf einen möglichst niedrigen Druck, praktisch meist bis auf Atmosphärendruck, so ergibt sich eine Temperaturänderung $(\Delta T)_i$, die als integraler Thomson-Joule-Effekt bezeichnet wird.

---

*) Überarbeitete Fassung der gleichnamigen Dissertation des Verfassers, Technische Hochschule Hannover 1964. Der Verfasser dankt an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Glaser*, auf dessen Veranlassung diese Arbeit entstand, für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge beim Fortgang der Untersuchungen, dem Forschungsrat Kältetechnik für das Bereitstellen der finanziellen Mittel und der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Höllriegelskreuth, für die freundliche Überlassung eines Sauerstoff-Verdichters. Über Teilergebnisse dieser Untersuchung wurde auf dem 11. Internationalen Kältekongreß am 29. 9. 1963 in München berichtet.

Die Drosselung kann auch bei konstanter Gastemperatur stattfinden, indem man der Drosselstelle gerade so viel Wärme zuführt, daß sich der durch die Drosselung hervorgerufene Kühleffekt ausgleicht. In diesem Fall folgt aus dem ersten Hauptsatz für die Wärmekapazität q_{12} der Masseneinheit

$$q_{12} = i\,(p_2, T) - i\,(p_1, T) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7).$$

Dieser Drosselprozeß liefert je nach dem Ausmaß des Druckabfalls wie bei der Thomson-Joule-Entspannung den integralen oder den differentiellen isothermen Drosseleffekt. Durch Messen der Wärmekapazität q_{12} kann die Druckabhängigkeit der Enthalpie eines realen Gases bestimmt werden.

Nach den ersten Versuchen von *J. P. Joule* und *W. Thomson* haben verschiedene Forscher den Thomson-Joule-Effekt von mehreren wichtigen reinen Gasen untersucht. Eine Übersicht über die in den letzten Jahren erschienenen experimentellen oder theoretischen Arbeiten findet man bei *J. H. Potter* [3]. Messungen an Gasgemischen dagegen sind angesichts der zahlreichen Möglichkeiten nur in verhältnismäßig kleinem Umfang ausgeführt worden. Die ersten Drosselversuche mit Gasgemischen nahmen *J. Roebuck* und *H. Osterberg* [4; 5] vor. Sie dienten zum Messen des differentiellen Thomson-Joule-Effekts von Helium-Stickstoff-Gemischen [4] und von Helium-Argon-Gemischen [5]. In den Jahren 1934 bis 1944 haben *B. H. Sage* und Mitarbeiter [6 bis 8] im California Institute of Technology sehr umfangreiche Versuche zum Ermitteln der thermischen und der kalorischen Zustandsgrößen von mehreren Kohlenwasserstoffen und deren Gemischen vorgenommen. Diese Veröffentlichungen enthalten ferner Meßergebnisse über den differentiellen Thomson-Joule-Effekt von Methan-Äthan-Gemischen [6], Methan-n-Butan-Gemischen [7] und Methan-Propan-Gemischen [8]. *W. Koeppe* [9] veröffentlichte Messungen des integralen Thomson-Joule-Effekts von Stickstoff-Argon-, Argon-Sauerstoff-, Stickstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Helium-Gemischen. Der Einfluß der Temperatur auf den Thomson-Joule-Effekt geht aus diesen Messungen leider nicht hervor, weil sie nur bei Raumtemperatur stattfanden. Schließlich sind auch die Messungen des differentiellen isothermen Drosseleffekts einiger Gemische von *A. Charnley* und Mitarbeitern [10] sowie von *H. W. McRobbie* [11] bei sehr niedrigem Druck zu erwähnen.

Eine vollständige Theorie, mit deren Hilfe der Thomson-Joule-Effekt eines beliebigen Gasgemischs aus den Stoffeigenschaften der reinen Gase berechnet werden kann, liegt bisher nicht vor. *J. H. Perry* und *C. V. Herrmann* [12] haben durch Verwenden einer vereinfachten Form der Zustandsgleichung von *J. A. Beattie* und *O. C. Bridgeman* den differentiellen Thomson-Joule-Effekt für das Gemisch Methan-Stickstoff berechnet. *W. C. Edmister* [13] veröffentlichte verallgemeinerte Diagramme, die er zum Berechnen des differentiellen Thomson-Joule-Effekts von elf Kohlenwasserstoff-Gemischen anwenden konnte. *W. Koeppe* [14] berechnete den differentiellen Thomson-Joule-Effekt μ_0 von einigen Gasgemischen für den Druck null. *W. Koeppe* leitete dafür eine Gleichung her, die μ_0 als Funktion des zweiten Virialkoeffizienten der Zustandsgleichung angibt. Den zweiten Virialkoeffizienten erhielt *W. Koeppe* mittels der *Lennard-Jones*-6,12-Molekularpotentialfunktion und unter Berücksichtigung von Quantenkorrekturfaktoren, die für die leichten Gase nötig sind. *H. W. McRobbie* [11] verwendete eine Herleitung der Zustandsgleichung von *M. Benedict, G. B. Webb* und *L. C. Rubin* zum Berechnen des differentiellen Thomson-Joule-Effekts von drei Kohlenwasserstoff-Gemischen beim Druck null, schlägt jedoch vor, solche Gleichungen nicht zum Ermitteln von μ_0 zu benutzen. Vielmehr sollten aus den bekannten μ_0-Werten die Konstanten der Zustandsgleichungen berechnet werden.

Die vorstehend erwähnten Rechenverfahren lassen sich nur sehr begrenzt anwenden. Daraus darf man schließen, daß noch weitere experimentelle Untersuchungen dazu nötig sind, eine befriedigende Theorie entwickeln zu können.

Die thermischen und die kalorischen Zustandsgrößen von Gasgemischen sind noch sehr unzureichend bekannt. Sie lassen sich jedoch auf Grund von Messungen des Thomson-Joule-Effekts in befriedigender Weise ermitteln. Ferner können solche Meßwerte zum Bestimmen der Konstanten einer Zustandsgleichung sowie zum Untersuchen der Intermolekularkräfte dienen, ohne daß man auf Ergebnisse aus p, v, T-Messungen zurückgreifen muß. Besonders große Bedeutung kommt dem Thomson-Joule-Effekt auch für die Tieftemperaturtechnik zu, da er bei Gasverflüssigungs- und Gaszerlegungsverfahren die Grundlage zum genauen Berechnen der aufzuwendenden Leistung sowie zum Bemessen der Wärmeübertrager liefert.

Im folgenden wird über Messungen des integralen Thomson-Joule-Effekts von Methan-Wasserstoff- und Äthylen-Wasserstoff-Gemischen bei verschiedenen Konzentrationen berichtet sowie die Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts von der Konzentration graphisch und analytisch dargestellt. Damit gelingt es, die kalorischen oder die thermischen Zustandsgrößen der untersuchten Gemische für beliebige Konzentrationen zu ermitteln. Der Bereich der Messungen umfaßt Anfangstemperaturen von rd. −38 bis 42 °C und Anfangsdrücke bis zu 90 atm. Im Fall der Äthylen-Wasserstoff-Gemische mußte man bei der Wahl des Drucks allerdings berücksichtigen, daß besonders bei kleinen H_2-Konzentrationen schon bei verhältnismäßig niedrigen Drücken die Taulinie überschritten wird. Das Gemisch befindet sich dann im Zweiphasengebiet, so daß sich die Konzentration der Gasphase entsprechend ändert.

Die untersuchten Gemische haben insofern Bedeutung, als der molekulare Aufbau der Komponenten voneinander abweicht. Die Moleküle des Wasserstoffs sind sehr leicht; es machen sich erhebliche Quanteneinflüsse bemerkbar. Demgegenüber sind die Moleküle des Methans und des Äthylens nahezu kugelförmig und weisen ein Intermolekularpotential auf, das sich ziemlich gut dem Lennard-Jones-6,12-Potential anpaßt. Ferner liegen der kritische Druck und die kritische Temperatur des Wasserstoffs im Vergleich zu den Werten des Methans und des Äthylens sehr niedrig.

Die im wesentlichen verwendeten Formelzeichen haben die folgende Bedeutung:

$a, b_1, b_2, c_1, c_2, a', b'_1, b'_2, c'_1, c'_2$	Konstanten in Gl. (45) und (46)
A, B, C	Konstanten in Gl. (13) und (14)
A_1, B_1, C_1	Koeffizienten in Gl. (44)
$B^*(T)$	Virialkoeffizient
c	Geschwindigkeit
c_g	Gasgeschwindigkeit
c_p	spezifische Wärme (auf Teilchenmenge bezogen) bei konstantem Druck
c_p^*	spezifische Wärme (auf Masse bezogen) bei konstantem Druck (nur in Gl. (9), (18) und (19))
c_{p0}	spezifische Wärme idealer Gase bei konstantem Druck
c_{p1}	spezifische Wärme beim konstanten Druck p = 1 atm
g	Fallbeschleunigung
i	spezifische Enthalpie (auf Teilchenmenge bezogen)
i''	spezifische Enthalpie gesättigten Dampfes
i_k, i_m	Stromstärke des Kompensatorkreises bzw. des Meßgeräts
$(\Delta i)_T$	integraler isothermer Drosseleffekt (auf Teilchenmenge bezogen)
k	Konstante in Gl. (25)
L	Arbeit
m	Masse

$\dot{m}$	Massenstrom
n	Anzahl der Meßwerte
p	Druck
p_{kr}	kritischer Druck
q	Wärmekapazität der Masseneinheit
Q	Wärme
$\dot{Q}$	Wärmestrom
r_1, r_{2j}	Stellungen des Kompensators
R	Gaskonstante
R_k, R_m, R_N	Vorwiderstände bzw. Normalwiderstand
R_0, R_t	Widerstand eines Platindrahts bei der Temperatur 0 °C bzw. t
R_{Th1}, R_{Th2}	Widerstände der Widerstandsthermometer
s	spezifische Entropie (auf Masse bezogen)
t, T	Celsiustemperatur bzw. absolute Temperatur
T_s	Sättigungstemperatur
$(\Delta T)_i$	integraler Thomson-Joule-Effekt (bei konstanter spezifischer Enthalpie)
u	spezifische innere Energie (auf Masse bezogen)
U	innere Energie
v	spezifisches Volum (auf Masse bezogen)
V	Gasdurchsatz
$w_T, w_p, w_{(\Delta T)_i}$	Absolutfehler der Temperatur-, der Druck- bzw. der Thomson-Joule-Effektmessung
$\bar{w}$	mittlerer Fehler der Einzelmessungen
x	Teilchenmengengehalt (Stoffmengengehalt oder Molenbruch) des Wasserstoffs im Gemisch
X	Längskoordinate
z	Höhe
Z	Realfaktor
α	Wärmeübergangszahl
$\varepsilon, \bar{\varepsilon}$	Abweichung bzw. mittlere Abweichung
$\varepsilon_{rel}, \bar{\varepsilon}_{rel}$	relative Abweichung bzw. mittlere relative Abweichung
ϑ_e, ϑ_s	Temperaturkorrekturen
λ	Wärmeleitzahl
μ, μ_0	differentieller Thomson-Joule-Effekt beim Druck p bzw. beim Druck null
σ	Temperaturstaubeiwert in Gl. (19).

Es sei hier ausdrücklich vermerkt, daß die Gaskonstante R sowie die spezifische Entropie s, die spezifische innere Energie u und das spezifische Volum v in der üblichen Weise auf die Masse bezogen sind. Die anderen „spezifischen" Größen c_p und i hingegen wurden auf die Teilchenmenge (Stoffmenge) bezogen, so daß es sich also hierbei in exakter Ausdrucksweise nicht um spezifische, sondern um teilchenmengenbezogene (molare) Größen handelt.

2. Versuchsanlage, Meßgeräte und Meßverfahren

2.1 Allgemeines

Man kann verschiedene Arten von Drosselstellen verwenden, um den Thomson-Joule-Effekt zu messen. *J. P. Joule* und *W. Thomson* [1] benutzten zunächst ein Ventil, ersetzten es aber später wegen des großen Wärmeübergangs zwischen der Hoch- und der Niederdruckseite durch einen porösen Tonpfropfen. *H. Hausen* [15] stellte seine Drosselstelle aus schellackgetränktem Filz her. *E. S. Burnett* und *J. R. Roebuck* [16] beschrieben einen radialdurchströmten, zylindrischen Pfropfen aus porösem Porzellan, wie ihn später auch andere Forscher zum Messen des differentiellen Thomson-Joule-Effekts verwendeten. *B. H. Sage* und Mitarbeiter [17] benutzten ebenfalls einen ähnlichen Pfropfen, nur bestand dieser aus gekörntem Alundum.

J. B. Dalton [18] sowie auch *W. P. Bradley* und *C. F. Hale* [19] arbeiteten mit einem Drosselventil, doch sind ihre Meßwerte wegen der ungünstigen Strömungsbedingungen und der Wärmeabgabe an die abgekühlten Gase nicht ganz zuverlässig. Beim Drosseln der Luft von 20 atm und 0 °C durch ein Ventil aus Messing beobachtete *J. B. Dalton* eine Erwärmung, obwohl er eigentlich eine Abkühlung von 4,9 grd hätte feststellen müssen. Dieser Fehler konnte durch Erhöhen des Luftdurchsatzes und Verwenden eines Ventils aus Glas beseitigt werden. Ein besonders konstruiertes Ventil benutzten *H. L. Johnston* [20] und *W. Koeppe* [21] zum Messen des integralen Thomson-Joule-Effekts von Wasserstoff mit recht gutem Erfolg.

Da das Ventil gegenüber dem Pfropfen den Vorteil hat, daß man den Anfangsdruck unabhängig vom Durchsatz einstellen kann, wurde bei der im folgenden beschriebenen Untersuchung ein Ventil als Drosselstelle gewählt. Während der Drosselung ist die Strömung des Gases in der Nähe des Ventils völlig gestört. Beim Durchgang durch das Ventil erreicht das Gas sehr hohe Geschwindigkeiten, so daß sich die ungeordnete thermische Energie in kinetische Energie umwandelt. Diese Energieumwandlung verursacht eine Abnahme der Enthalpie, was eine Temperatursenkung im Gas zur Folge hat („jet kinetic effect"). Am Ventilsitz macht sich dieser Effekt am meisten bemerkbar. Kurz hinter dem Ventilkörper verschwindet er, wenn die Gasmolekeln wieder eine geordnete Strömung bilden. Dies ist in einem Abstand von etwa 5 bis 10 Rohrdurchmessern hinter dem Ventil der Fall. Die Gastemperaturen müssen daher in einem bestimmten Abstand vor und hinter dem Drosselventil gemessen werden.

Weiterhin ist bei der Bestimmung der Abstände zwischen der Temperaturmeßstelle und dem Drosselventil der Einfluß des Wärmeübergangs zwischen Hoch- und Niederdruckseite des Ventils zu berücksichtigen. Bei hohen Anfangsdrücken und niedrigen Anfangstemperaturen treten je nach der Art des Gemischs Temperaturunterschiede bis zu etwa 80 grd vor und hinter dem Drosselventil auf. Inwieweit und unter welchen Umständen ein hierdurch hervorgerufener Wärmeübergang die gemessenen Temperaturen beeinflußt, wird im folgenden erläutert.

Bild 1a zeigt schematisch die Verengung eines Drosselventils. Die Indizes 1 und 2 gelten für die Hoch- bzw. die Niederdruckseite. Die Thermometer in den Abständen $X_1 < 0$ und $X_2 > 0$ vor und hinter dem Drosselquerschnitt bei $X = 0$ zeigen die Gastemperaturen t'_1 und t'_2 an, während t_1 und t_2 die Gastemperaturen unmittelbar vor und hinter dem Drosselventil bedeuten. Für die folgenden Betrachtungen sei angenommen, daß das Ventil sowie das Ventilgehäuse gegenüber der Umgebung gut wärmegeschützt sind und die Drosselung eine Abkühlung des Gases hervorruft, wie es bei dieser Untersuchung tatsächlich der Fall war.

Nun werde eine Bilanz der Wärmeströme für beide Seiten des Drosselventils aufgestellt. Auf der Hochdruckseite geht vom Gas an das Rohr der Wärmestrom $\dot{Q}_{X_1}$ zwischen dem Thermometer c in Bild 1a und der Drosselstelle über. Hierbei kühlt sich das Gas vor dem Drosselventil um $\Delta t_1 = t'_1 - t_1$ ab. Dazu fließt entlang der Rohrwand des Ventils der Wärmestrom $\dot{Q}_b$, weil die Hochdruckseite mit Hilfe eines Thermostatbads auf einer konstanten Temperatur gehalten wird (vgl. später Abschnitt 2.2). Da die Gastemperatur an der Hochdruckseite jedoch nur sehr wenig von der des Thermostatbads abweicht, ist zu erwarten, daß $\dot{Q}_b$ auf die Temperatur des Hochdruckgases kaum Einfluß hat. Auf der Niederdruckseite geht zwischen der Drosselstelle und dem Thermometer d der Wärmestrom $\dot{Q}_{X_2} = \dot{Q}_b + \dot{Q}_{X_1}$ an das Gas über, das sich auf der Länge X_2 bis zur Meßstelle um $\Delta t_2 = t'_2 - t_2$ erwärmt. Weiter

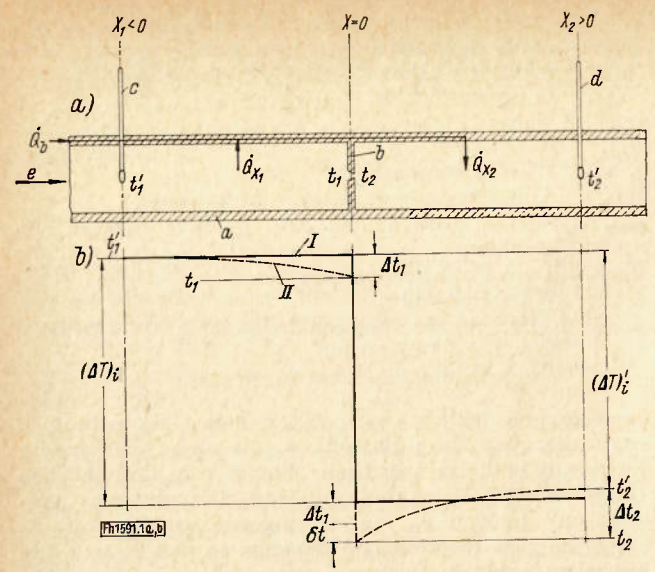


Bild 1a und b. Schema der Verengung eines Drosselventils und des Temperaturverlaufs im strömenden Gas.

a Rohr, b Drosselstelle, c und d Thermometer, e Richtung der Gasströmung, X von der engsten Stelle aus gemessene Längskoordinate, X_1 und X_2 Abstand des Thermometers c bzw. d vom engsten Querschnitt, t_1 und t_2 Celsiustemperatur unmittelbar vor bzw. hinter der Drosselstelle, t'_1 und t'_2 mit dem Thermometer c bzw. d gemessene Temperatur, $\dot{Q}_b$ längs der Rohrwand stromaufwärts von c in X-Richtung fließender Wärmestrom, $\dot{Q}_{X1}$ auf der Strecke von X_1 bis $X = 0$ an die Rohrwand übergehender Wärmestrom, $\dot{Q}_{X2}$ auf der Strecke von $X = 0$ bis X_2 von der Rohrwand an das Gas übergehender Wärmestrom, $\Delta t_1 = t'_1 - t_1$ und $\Delta t_2 = t'_2 - t_2$ Temperaturunterschiede, $(\Delta T)_i$ und $(\Delta T)'_i$ tatsächlicher bzw. gemessener integraler Thomson-Joule-Effekt, $\partial t = (\Delta T)'_i + \Delta t_2 - [(\Delta T)_i + \Delta t_1]$ Temperaturunterschied auf Grund der Wärmeübergangsvorgänge, I und II Temperaturverlauf ohne bzw. mit Wärmeübergang an der Wand; a) Schema der Drosselstelle, b) Schema des Temperaturverlaufs

wird durch den Ventilkörper Wärme in Richtung der Niederdruckseite geleitet. Diese Verluste zusammen mit dem Wärmefluß im Gas selbst in Richtung des Gasstroms können ein weiteres Sinken der Temperatur vor dem Drosselventil hervorrufen. Da nun die Drosselung von einer Temperatur $t_1 < t'_1$ ausgeht, ergibt sich der Thomson-Joule-Effekt um den Betrag ∂t größer, als wenn t'_1 die Temperatur vor der Drosselung gewesen wäre; denn im allgemeinen nimmt der Thomson-Joule-Effekt mit sinkender Anfangstemperatur zu, wenn man beim Drosseln den Anfangsdruck konstant hält.

Aus Bild 1b geht der Temperaturverlauf im Gas schematisch hervor. Die ausgezogene Linie I entspricht dem Temperaturverlauf für den Fall, daß eine adiabate Trennung der Hoch- und der Niederdruckseite möglich wäre. Unter der Voraussetzung, daß der Wärmestrom $\dot{Q}_{X_1}$ die gesamte Wärmeabfuhr vom Hochdruckgas und ebenso der Wärmestrom $\dot{Q}_{X_2}$ die gesamte Wärmezufuhr an das Niederdruckgas bedeuten, also in den Abständen X_1 stromaufwärts und X_2 stromabwärts der Drosselstelle die Gastemperatur gleich der Rohrwandtemperatur des Ventils ist, wird der wahre Temperaturverlauf im Gasstrom etwa der gestrichelten Linie II entsprechen. Hieraus folgt, daß zwischen dem tatsächlichen integralen Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ und dem gemessenen Effekt $(\Delta T)'_i$ der Zusammenhang

$$(\Delta T)_i - (\Delta T)'_i = \Delta t_2 - \Delta t_1 - \partial t \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

besteht. Vernachlässigt man in der vorstehenden Betrachtung den Wärmestrom $\dot{Q}_b$, so wird dem Hochdruckgas gerade so viel Wärme entzogen, wie an das Niederdruckgas übergeht. Diesen Fall hat theoretisch *H. Hausen* [15] behandelt. Er wies nach, daß die Enthalpieänderung des Gases auf beiden Seiten der Drosselstelle gleich groß und entgegengesetzt gerichtet ist. Die Enthalpie des Gases hat also an den Temperaturmeßstellen in den Abständen X_1 und X_2 vom Drosselquerschnitt den gleichen Wert, wenn $\dot{Q}_{X1} = \dot{Q}_{X2}$ gilt.

Eine Thomson-Joule-Entspannung hängt also nicht vom Wärmeübergang zwischen dem Hoch- und dem Niederdruckgas ab, sofern dieser nur auf der durch die Temperaturmeßstellen begrenzten Wegstrecke stattgefunden hat. Nach Gl. (8) stimmen der gemessene und der tatsächliche Thomson-Joule-Effekt überein, wenn $\Delta t_1 + \partial t = \Delta t_2$ ist. Wegen der unterschiedlichen spezifischen Wärme auf der Hoch- und der Niederdruckseite bleibt Δt_1 aber gerade um die Erhöhung ∂t des Thomson-Joule-Effekts kleiner als Δt_2, so daß Gl. (8) zutrifft.

Die Wärmeübertragung im System Hochdruckgas–Drosselventil–Niederdruckgas ist in Wirklichkeit jedoch verwickelter als nach der etwas vereinfachten Darstellung in Bild 1a und b. Man kann nicht mit Sicherheit feststellen, ob die Abstände von X_1 bis $X = 0$ und von $X = 0$ bis X_2 dazu ausreichen, einen völligen Wärmeübergang zwischen beiden Seiten des Drosselventils zu gewährleisten. Andererseits empfiehlt es sich nicht, die Thermometer zu weit von der Ventilverengung anzubringen, weil sich dann der Wärmeübergang zwischen der Meßstrecke und ihrer äußeren Umgebung störend auf die Gastemperatur auswirkt.

Da also eine zuverlässige Voraussage über den Einfluß der erörterten Wärmeübertragungsvorgänge nicht gelingt, ist es wünschenswert, die Drosselstelle so auszubilden, daß die Drosselung möglichst adiabat verläuft. Der Einfluß des Wärmeübergangs läßt sich ferner vermindern, wenn man den Gasdurchsatz durch das Drosselventil erhöht. Die Beziehung zwischen dem dem Gas entzogenen oder zugeführten Wärmestrom $\dot{Q}$ und der dadurch im Gas hervorgerufenen Temperaturänderung Δt lautet

$$\dot{Q} = \dot{m}\, c_p^* \, \Delta t \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

mit $\dot{m}$ als dem Gasmassendurchsatz durch das Ventil und c_p^* als der spezifischen, auf die Masse bezogenen Wärme des Gases bei konstantem Druck. Der Wärmestrom $\dot{Q}$ hängt hauptsächlich von der Wärmeübergangszahl α zwischen dem Gas und dem Rohr, der Wärmeleitzahl λ des Rohrs, der geometrischen Form des Gehäuses und dem Temperaturabfall $(\Delta T)_i$ ab. Bei festgehaltenem Temperaturabfall $(\Delta T)_i$ wächst $\dot{Q}$ mit einer Potenz des Gasdurchsatzes $\dot{m}$, die kleiner als eins ist. Mit Gl. (9) ergibt sich daraus, daß Δt mit zunehmendem Gasdurchsatz, oder genauer gesagt, mit zunehmendem Wasserwertstrom $\dot{m}\, c_p^*$ abnimmt. Bei den Messungen wurde daher angestrebt, daß der Gasdurchsatz dem zu erwartenden Temperaturabfall entsprach und sich somit der Wasserwertstrom des Gases mit zunehmendem Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ erhöhte.

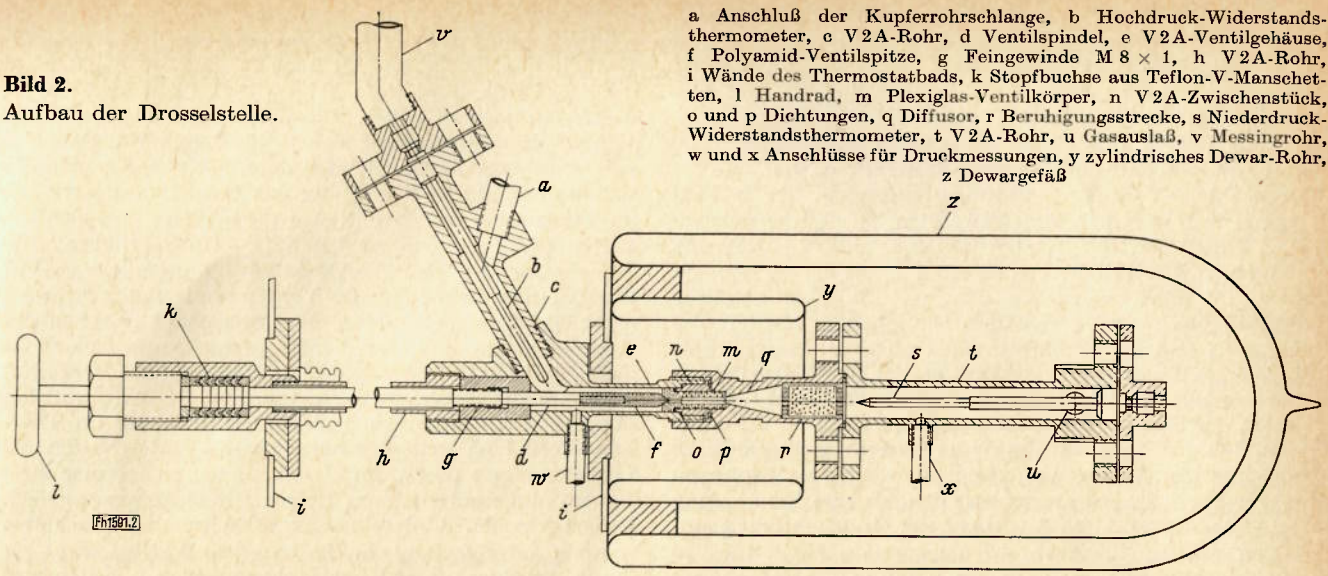
2.2 Drosselstelle

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Überlegungen wurde eine Drosselstelle entworfen, deren Aufbau aus Bild 2 hervorgeht. Die wesentliche Besonderheit des Drosselventils besteht — ähnlich wie bei dem Ventil von *H. L. Johnston* [20] — darin, daß es aus einem Metall mit kleiner Wärmeleitfähigkeit und teilweise aus Kunststoff gebaut wurde.

Das Hochdruckgas kommt aus der im Thermostatbad angeordneten Kupferrohrschlange a und strömt zunächst durch den Ringraum zwischen dem Hochdruck-Widerstandsthermometer b und dem V2A-Rohr c sowie weiter durch den Spalt zwischen der Ventilspindel d und dem V2A-Ventilgehäuse e. Die Ventilspindel trägt an ihrem Ende ein 40 mm langes Polyamidstück f, dessen Spitze als Ventilkegel ausgebildet ist. Die Einstellung der Ventilöffnung geschieht über ein Feingewinde g. Der äußere Teil

Bild 2.
Aufbau der Drosselstelle.

a Anschluß der Kupferrohrschlange, b Hochdruck-Widerstandsthermometer, c V2A-Rohr, d Ventilspindel, e V2A-Ventilgehäuse, f Polyamid-Ventilspitze, g Feingewinde M 8 × 1, h V2A-Rohr, i Wände des Thermostatbads, k Stopfbuchse aus Teflon-V-Manschetten, l Handrad, m Plexiglas-Ventilkörper, n V2A-Zwischenstück, o und p Dichtungen, q Diffusor, r Beruhigungsstrecke, s Niederdruck-Widerstandsthermometer, t V2A-Rohr, u Gasauslaß, v Messingrohr, w und x Anschlüsse für Druckmessungen, y zylindrisches Dewar-Rohr, z Dewargefäß



der Ventilspindel befindet sich in einem V2A-Rohr h und erstreckt sich quer durch das Thermostatbad, dessen Wände i in Bild 2 nur angedeutet sind. Zum Abdichten der Ventilspindel gegen das Hochdruckgas dient eine Stopfbuchse k aus Teflon-V-Manschetten. Die Ventilspindel kann mittels des Handrads l betätigt werden. Der Ventilkörper m besteht aus Plexiglas. Da der Ausdehnungskoeffizient des Plexiglases größer als der von Stahl ist, war es nicht möglich, den Ventilkörper unmittelbar in das Ventilgehäuse einzubauen. Man mußte ein V2A-Zwischenstück n verwenden, um Dichtungsflächen o und p aus gleichem Werkstoff zu erhalten. Hinter dem Ventilkörper gelangt das entspannte Gas über einen Diffusor q in eine Beruhigungsstrecke r, die aus einem mit Kupferwolle gefüllten Plexiglaszylinder besteht. Das Gas strömt dann weiter durch den Ringraum zwischen dem Niederdruck-Widerstandsthermometer s und dem V2A-Rohr t sowie durch die Öffnung u aus der Drosselstelle heraus in einen Wärmeübertrager.

Der Abstand zwischen den Widerstandsthermometern und dem Ventilkörper beträgt etwa 60 mm. Da die Hochdruckseite völlig im Thermostatbad untergebracht ist, mußte man die Zuleitungen des Hochdruck-Widerstandsthermometers durch ein Messingrohr v nach außen führen (über weitere Angaben über die Widerstandsthermometer und deren Einbau in die Drosselstelle vgl. später Abschnitt 2.4). Zum Anschluß der Manometer für die Druckmessungen dienen die Kupferrohre w und x. Um die Wärmeleitung zwischen der Hoch- und der Niederdruckseite des Ventilgehäuses weitgehend auszuschalten, hielt man die Wanddicke des Gehäuses möglichst klein. Immerhin wurde sie für einen maximalen Überdruck von 200 kp/cm² bemessen.

Dem Entwurf der Drosselstelle lag die Absicht zugrunde, das gleiche Ventil für Messungen sowohl des integralen als auch des differentiellen Thomson-Joule-Effekts benutzen zu können. Da bei der differentiellen Drosselung der Druck des entspannten Gases nur sehr wenig von dem des Hochdruckgases abweicht, mußte das Rohr hinter dem Drosselventil einen kleinen Durchmesser haben. Auf den Einfluß des Rohrdurchmessers auf die Gasgeschwindigkeit und den Druckverlust der Niederdruckseite wird noch eingegangen (vgl. später Abschnitt 3.1).

Um die Drosselstelle möglichst leicht ausbauen und zerlegen zu können, verwendete man vorzugsweise lösbare Verbindungen, wie Flanschen und Verschraubungen. Obwohl diese Art von Verbindungen für Undichtheiten anfälliger als eine feste Verbindung ist und somit eine sorgfältige Konstruktion erfordert, gelang es, die Drosselstelle mit Hilfe geeigneter Dichtungen in befriedigender Weise abzudichten. Als Wärmeschutz der Niederdruckseite gegen die Umgebung wurde zunächst ein zylindrisches Dewar-Rohr y unmittelbar über das Drosselventil gezogen. Darüber hinaus befand sich die gesamte Niederdruckseite in einem Dewargefäß z, das völlig mit Steinwolle ausgefüllt wurde.

2.3 Aufbau der Anlage

Bild 3a und b zeigt die Versuchseinrichtung zum Messen des Thomson-Joule-Effekts. Die gesamte Versuchseinrichtung besteht aus folgenden Hauptteilen: dem Verdichter, dem Wärmeübertrager, der thermostatisch geregelten Drosselstelle, dem Kältesatz und dem Gasbehälter.

Da die untersuchten Gasgemische Kohlenwasserstoffe enthielten, die sich im Mineralöl lösen, bestand bei ihrer Verdichtung in einem ölgeschmierten Verdichter die Gefahr, daß sich die Konzentration des Gemisches änderte und die Schmierfähigkeit des Öls nachließ. Aus diesem Grund verwendete man für die Versuche einen Sauerstoff-Verdichter a, dessen Kolben mit destilliertem Wasser geschmiert wurden. Hierbei handelte es sich um einen dreistufigen Verdichter mit einem Lieferstrom von 39 m³/h (bei Normzustand) sowie einem Endüberdruck von 225 kp/cm². Durch eine Sonderkonstruktion der Stopfbuchsen b wurde erreicht, daß die Kolbenstangen dauernd von einem Wasserfilm umgeben waren.

Das Schmierwasser wird dem verdichteten Gas im Abscheider c entzogen. Unter normalen Bedingungen hat der Verdichter einen Schmierwasserverbrauch von etwa 8 l/h. Da der Inhalt der Abscheideflasche nur 6 l beträgt, muß das in der Flasche angesammelte Schmierwasser regelmäßig nach je 0,5 h durch Öffnen des Ablaßventils d abgelassen werden. Bei den ersten Versuchen mit Methan im Kreislauf ging beim Ablassen ein großer Teil des Gases verloren. Zwecks Vermeidens dieser Verluste wurde ein Schauglas in die Rohrleitung hinter dem Ablaßventil eingebaut, so daß man das Erscheinen der ersten Gasblasen beobachten und gleichzeitig das Ventil schließen konnte. Wegen des verhältnismäßig hohen Drucks in der Abscheideflasche blieb diese Maßnahme jedoch ohne Erfolg. Daraufhin wurde das Ablaßventil über eine Stutzenflasche e an das Entlüftungsventil f des Gasbehälters g angeschlossen. Da in der Stutzenflasche immer der gleiche Überdruck wie im Gasbehälter herrschte, konnte keine Luft in den Gaskreislauf eindringen. Nach dem Ablassen des Schmierwassers aus dem Abscheider sammelte es sich in der Stutzenflasche. Das Gas, das aus dem Abscheider entwich, strömte in den Gasbehälter zurück. Je nach

Bedarf wurde die Stutzenflasche sowie die für das Standwasser der Stopfbuchsen vorgesehene Sammelflasche h in den Wasserbehälter i entleert. Eine Flügelpumpe k förderte dann das Wasser in einen Wasserhochbehälter l, von dem aus es dem Verdichter wieder zulief.

Zum Regeln des durch die Anlage strömenden Gasdurchsatzes diente eine By-Pass-Einrichtung, weil man die Drehzahl des Verdichters nicht ändern konnte. Der By-Pass befand sich vor dem Trockenrohr m, so daß es möglich war, einen Teil des Hochdruckgases bereits vorher abzuzweigen. Der Teil des verdichteten Gases, der die Drosselstelle durchlief, wurde in dem mit Silicagel gefüllten Trockenrohr weiter getrocknet. Die günstige Bettiefe des Silicagels und die verhältnismäßig niedrige Gasgeschwindigkeit im Trockenrohr gewährleisteten eine befriedigende Entfernung der Gasfeuchtigkeit. Der Restfeuchtigkeitsgehalt der Gase wurde nicht bestimmt, doch ist anzunehmen, daß der Taupunkt des Gases hinter dem Trockenrohr niedriger als -35 °C lag; denn während der Messungen bei niedrigen Temperaturen trat niemals eine Verstopfung der Drosselstelle durch Ausfrieren der Gasfeuchtigkeit auf.

Das vor dem Trockenrohr abgezweigte Hochdruckgas gelangte über ein Druckminderventil n in den Gasbehälter zurück. Bei den Versuchen mit hohem Druck und besonders bei dem $C_2H_4-H_2$-Gemisch mit hohem C_2H_4-Gehalt bewirkte die Drosselung im Druckminderventil einen großen Temperaturabfall, der das Ausscheiden von Feuchtigkeit in fester Form zur Folge hatte. Um ein Verstopfen des Druckminderventils durch Eisbildung zu vermeiden, mußte man das Gas vor dem Ventil in einem thermostatisch kontrollierten Bad o so weit aufheizen, daß die Gastemperatur nach der Drosselung nicht unter 0 °C sank.

Hinter dem Trockenrohr tritt das Hochdruckgas in den Wärmeübertrager p ein, der als Vorkühler dient. Er ist nach dem Kreuzgegenstrom-Prinzip gebaut und hat eine Wärmeübertragungsfläche von rd. 0,18 m². Vom Wärmeübertrager aus strömt das Gas in eine Kupferrohrschlange q, die sich in einem Thermostatbad r befindet und das endgültige Temperieren des Gases vor der Drosselstelle besorgt. Das Thermostatbad enthält noch eine zweite Schlange s, die den Verdampfer einer Frigen-22-Kältemaschine (Verdichter-Kältesatz) bildet. Diese Maschine hat bei einer Verdampfungstemperatur von -45 °C eine Kälteleistung von etwa 1600 kcal/h. Hinter dem Verdampfer befindet sich ein Saugdruck-Regler, der das Einstellen des Drucks im Verdampfer ermöglicht. Auf diese Weise läßt sich die Verdampfungstemperatur bis auf -10 °C erhöhen. Die Temperatur der Badflüssigkeit beträgt dann etwa 6 °C. Eine weitere Erhöhung der Verdampfungstemperatur ist nicht erwünscht, weil dann der Unterschied zwischen der Verflüssigungs- und der Verdampfungstemperatur nicht dazu ausreicht, eine befriedigende Regelung der Verdampfungstemperatur zu gewährleisten. Um Badtemperaturen über 15 °C zu erreichen, brachte man deshalb im Thermostatbad eine weitere Kühlschlange t unter, durch die Leitungswasser fließt. Im Bad befinden sich ferner zwei 700-W-Tauchsieder u zum Heizen. Diese können je nach Bedarf einzeln, hintereinander oder parallel geschaltet werden. Zur Regelung der Badtemperatur selbst dient ein durch das Quecksilber-Kontaktthermometer v gesteuerter 500-W-Tauchsieder w. Der Rührer x sorgt dafür, daß die Badflüssigkeit (in diesem Fall Methylalkohol) gleichmäßig an den verschiedenen Schlangen und an der Heizung vorbeifließt. Mit dieser Anordnung gelang es, die Temperatur des Thermostatbads zwischen -35 und 40 °C mit einer Genauigkeit besser als $\pm 0{,}1$ grd zu steuern. Die Temperaturen der Badflüssigkeit sowie einiger wichtiger Teile der Drosselstelle wurden durch Thermoelemente mittels eines Kompensationsschreibers während der Erprobung der Regeleinrichtung des Thermostatbads kontrolliert. Bild 4 zeigt ein kennzeichnendes Temperaturverlauf-Diagramm. Die mit e_1 und e_2 bezeichneten Kreise geben die Temperatur der Badflüssigkeit wieder. Aus Bild 4 läßt sich ersehen, daß z. B. für eine Änderung der Badtemperatur von -17 auf

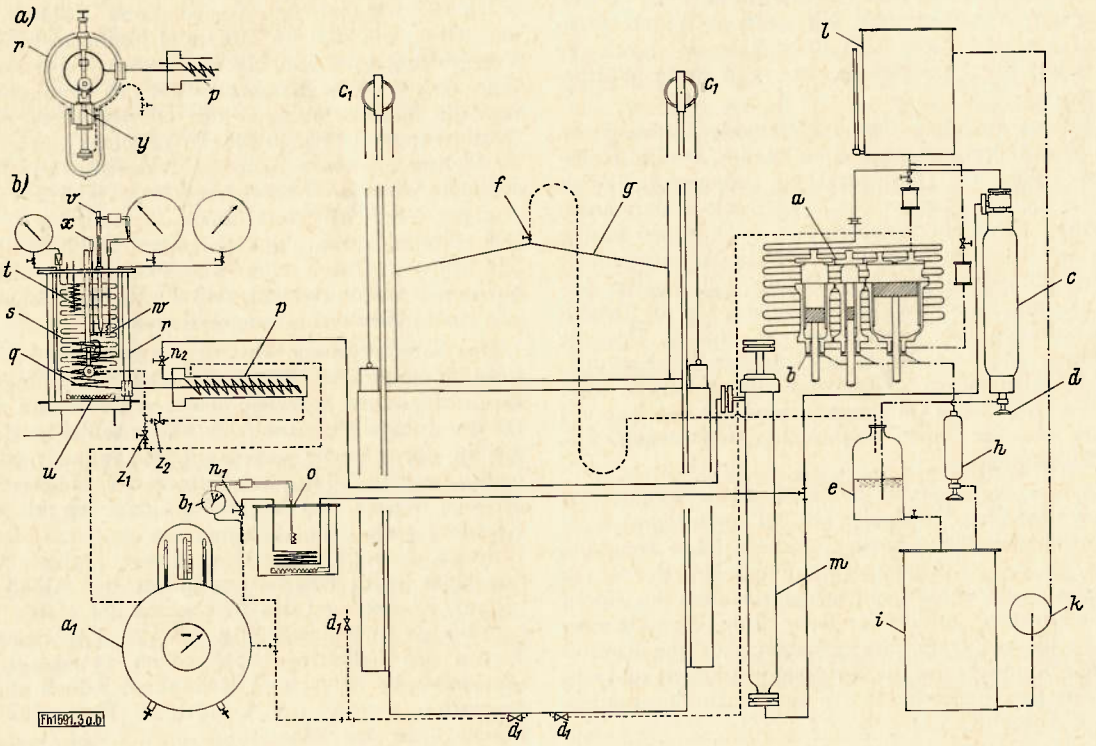


Bild 3a und b. Schema der Versuchseinrichtung.

a Verdichter, b Stopfbuchse, c Abscheideflasche, d Ablaßventil, e Stutzenflasche, f Entlüftungsventil, g Gasbehälter, h Sammelflasche, i Wasserbehälter, k Flügelpumpe, l Wasserhochbehälter, m Trockenrohr, n_1 und n_2 Druckminderventile, o Thermostatbad, p Wärmeübertrager, q Temperierschlange, r Thermostatbad, s Verdampferschlange, t Kühlschlange, u Tauchsieder, v Quecksilber-Kontaktthermometer, w Tauchsieder, x Rührer, y Drosselventil, z_1 und z_2 Feinregelventile, a_1 Gasuhr, b_1 Kontaktthermometer, c_1 Hubvorrichtung des Gasbehälters, d_1 Absperrventile; a) Ansicht der Drosselstelle von oben, b) Aufriß der Gesamtanlage

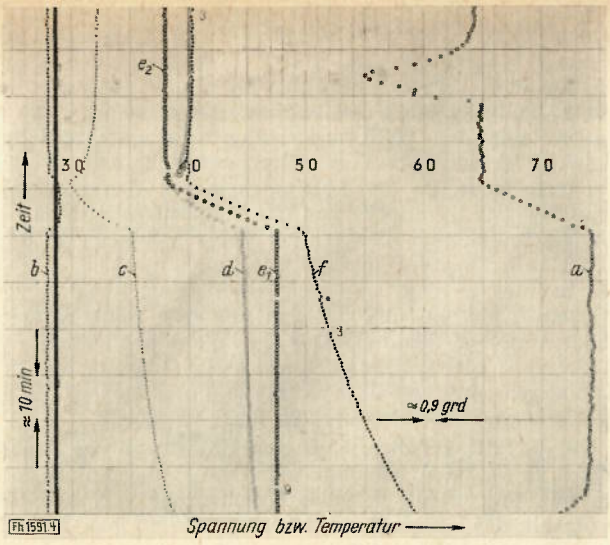


Bild 4. Temperaturverlauf im Thermostatbad nach einer Änderung der Badtemperatur.

a Raumtemperatur, b bis d Temperaturen an der Drosselstelle (b Wandtemperatur am Eintritt der Temperierschlange, c Wandtemperatur 20 mm vor der Drosselstelle, d Temperatur des entspannten Gases), e_1 und e_2 Temperatur der Badflüssigkeit vor (0,655 mV △ — 17 °C) bzw. nach (0,325 mV △ — 8,35 °C) der Änderung, f Wandtemperatur 40 mm hinter der Drosselstelle

— 8,35 °C etwa 15 min nötig waren. Ferner kann man die Schwankungen der Badtemperatur schätzen, da ein Abszissen-Teilstrich etwa 0,9 grd entspricht.

Im Drosselventil y (vgl. Bild 3) wird das temperierte Hochdruckgas gedrosselt. Das entspannte kalte Gas strömt dann durch ein Feinregelventil in den Wärmeübertrager, in dem es das Hochdruckgas vorkühlt. Auf der Niederdruckseite des Wärmeübertragers befindet sich eine By-Pass-Leitung, so daß der durch den Wärmeübertrager strömende Gasdurchsatz mittels der Feinregelventile z_1 und z_2 geregelt werden kann. Bei geschlossenem Ventil z_2 und geöffnetem Ventil z_1 umgeht das ganze entspannte Gas den Wärmeübertrager. Diese By-Pass-Einrichtung erwies sich als nötig, da eine Vorkühlung des Hochdruckgases unerwünscht war, wenn die Temperatur des Thermostatbads höher als die Raumtemperatur lag.

Das Gas gelangt schließlich durch eine Gasuhr a_1, die zum Ermitteln des Gasdurchsatzes dient, in den Gasbehälter. Dieser ist an die Saugleitung des Verdichters angeschlossen, so daß das Gas die ganze Versuchsanordnung im Kreislauf durchströmt. Der maximal erreichbare Druck in der Anlage hängt von der Gasart und vom Verhältnis des nutzbaren Gasbehälter-Inhalts zum Inhalt des Hochdruckteils der Anlage ab. Da mindestens 15 % des Gasbehälter-Inhalts als Puffervolum im Gasbehälter verbleiben müssen, um die Druckschwankungen dämpfen zu können, hat das erwähnte Verhältnis den Wert von etwa 120. Eine überschlägige Berechnung der in der Anlage maximal erreichbaren Drücke bei einer Temperatur von etwa 15 bis 20 °C für verschiedene Versuchsgase ergibt die folgenden Werte: Wasserstoff 129 atm, Methan 102 atm, Äthylen 57 atm. Der niedrige Druck bei der Verwendung von Äthylen ist durch die große Kompressibilität dieses Gases bedingt.

Im Gasbehälter dient Wasser als Sperrflüssigkeit. Die gaschromatographischen Analysen zeigten, daß die Versuchsgase im Gasbehälter allmählich mit Luft verunreinigt werden. Ähnliches hatten auch *H. L. Johnston* und Mitarbeiter [22] bei ihren Versuchen mit Wasserstoff beobachtet. Nach weiteren Untersuchungen fanden diese Forscher, daß bei Öl als Sperrflüssigkeit nur noch Stickstoff in den Gasbehälter hineindiffundierte. Bei späteren Messungen mit Deuterium entschlossen sich *H. L. Johnston* und Mitarbeiter [23], Tricresylphosphat als Sperrflüssigkeit zu verwenden, weil dieses einen hohen Widerstand gegen die Diffusion von Stickstoff bietet. Bei den hier vorgenommenen Analysen war es nicht möglich, mit der zur Verfügung stehenden Trennkolonne des Gaschromatographen die Komponenten der Luft zu trennen. Deshalb konnte man nicht genau feststellen, ob die Anzeige im Chromatogramm einer Spur Stickstoff oder Luft entspricht. Während der Messungen mit Gasgemischen wurde daher immer angestrebt, die Meßreihe mit einer bestimmten Füllung des Gasbehälters in möglichst kurzer Zeit auszuführen und dabei das Gasgemisch durch Analysen ständig zu überwachen. Es zeigte sich, daß selbst im ungünstigsten Fall der Luft-Teilchenmengengehalt (molarer Luftgehalt) des Gemisches niemals 0,2 % überschritt.

2.4 Temperaturmeßgeräte

Bild 5a bis d zeigt die Konstruktion des Widerstandsthermometers zum Messen der Temperatur des entspannten Gases. Das Widerstandsthermometer für die Temperaturmessung im Hochdruckgas ist im wesentlichen in gleicher Weise aufgebaut. Diese Thermometer haben eine Meßwicklung aus spektral reinem Platindraht, deren Widerstand etwa 10 Ω beträgt. Bild 5a zeigt in vergrößertem Maßstab die Meßentwicklung mit dem offenen Aluminiumoxydrohr. Die vier Silberdrahtzuleitungen a (vgl. Bild 5c) sind einzeln durch die in einer Glasscheibe b eingebetteten Röhrchen geführt, die nach dem Durchziehen der Zuleitungsdrähte zugelötet wurden. Anschließend setzte man die Glasscheibe, die in einem Metallring eingeschmolzen ist, in die Vertiefung des Flansches c (vgl. Bild 5b) ein und verlötete dann den Metallring mit dem Thermometerflansch. Nach dem Einbau der Widerstandsthermometer in den Flansch wurde dieser von oben mit Araldit ausgegossen. Auf diese Weise gelang es, die Zuleitungen druckdicht und elektrisch isoliert nach außen zu führen. Bei der Prüfung der Anlage mit Überdrücken bis zu 180 kp/cm² hat sich diese Konstruktion gut bewährt.

Da bei der Verwendung eines offenen Schutzrohrs u. U. Schwierigkeiten auftreten, erhielten die Widerstands-

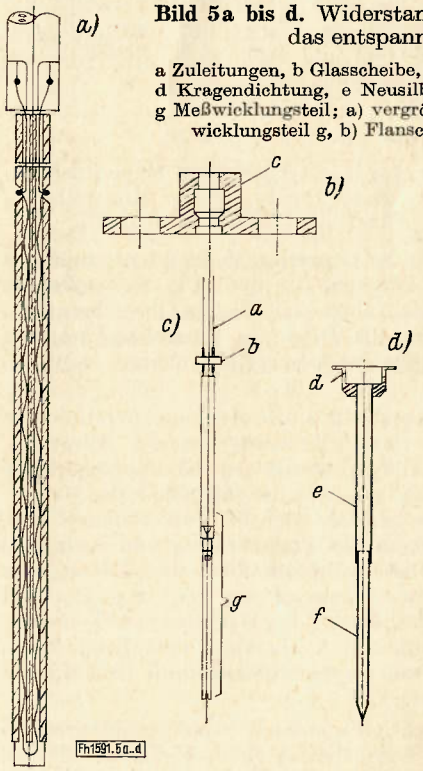


Bild 5a bis d. Widerstandsthermometer für das entspannte Gas.

a Zuleitungen, b Glasscheibe, c Thermometerflansch, d Kragendichtung, e Neusilberrohr, f Kupferrohr, g Meßwicklungsteil; a) vergrößert gezeichneter Meßwicklungsteil g, b) Flansch, c) Thermometer, d) Schutzhülse

thermometer zusätzlich eine Metallhülse als Schutz. Diese Vorsorge wurde aus folgenden Gründen getroffen:

1. der Gasstrom oder der Gasdruck kann störend auf die Meßwicklung wirken,
2. im Temperaturbereich unter 0 °C schlägt sich u. U. Eis nieder,
3. im Gas zufällig vorhandene feste Verunreinigungen führen leicht zu Beschädigungen der Meßwicklung.

Die Schutzhülse nach Bild 5d besteht aus drei zusammengelöteten Teilen. Der obere, als flanschförmiger Kragen aus Kupfer gefertigte Teil d dient gleichzeitig für den Flansch c als Dichtung. Um die Wärmeableitung durch die Schutzhülse möglichst klein zu halten, wurde für den mittleren Teil e ein dünnwandiges Neusilberrohr gewählt. Das untere Ende f der Schutzhülse besteht wiederum aus einem unten geschlossenen Kupferrohr.

Zum Messen des Widerstands benutzte man einen thermokraftfreien Dießelhorst-Kompensator in Verbindung mit einem stromempfindlichen Spiegelgalvanometer als Nullanzeigegerät. Der Kompensator hat fünf Dekaden; die letzte Dekade ist in Stufen von 0,001 Ω geteilt. Bei den Messungen wurden die Stromstärken der zu kompensierenden Kreise so festgesetzt, daß die Thermometerstromstärke immer 0,002 A und die Hilfsstromstärke höchstens 0,0016 A betrug. Da der Temperaturkoeffizient für Platin ungefähr bei $3{,}9 \cdot 10^{-3}\ \Omega/\Omega$ grd liegt, verursacht eine Temperaturänderung von 1 grd in der 10-Ω-Meßwicklung eine Änderung des Spannungsabfalls von 0,078 mV. Andererseits entspricht einer Stufe der letzten Dekade des Kompensators ein Spannungsabfall von 0,0016 mV. Damit ergibt sich eine Empfindlichkeit der Temperaturmeßeinrichtung von ± 0,02 grd.

2.5 Druckmeßgeräte

Der Gasdruck vor dem Drosselventil wurde mittels zweier Feinmeß-Manometer ermittelt. Diese Geräte haben einen Skalendurchmesser von 250 mm, einen Anzeigebereich von 0 bis 100 bzw. 0 bis 250 kp/cm² und eine Empfindlichkeit von 0,4 % (bezogen auf den Skalenendwert). Die Absolutempfindlichkeit der für die Versuche mit Gasgemischen benutzten Manometer beträgt also ± 0,4 kp/cm² für das Manometer bis 100 kp/cm² bzw. ± 1 kp/cm² für das Manometer bis 250 kp/cm². Für das entspannte Gas stand ein Feinmeß-Manometer mit einem Skalendurchmesser von 160 mm und einem Anzeigebereich von 0 bis 4 kp/cm² zur Verfügung.

2.6 Weitere Meßgeräte

Der Gasdurchsatz wurde mit Hilfe eines Experimentier-Gaszählers ermittelt. Dieser diente nur zur Kontrolle des durch das Drosselventil strömenden Gasdurchsatzes.

Die Konzentration der Gasgemische bestimmte man mit einem Gaschromatographen, der auch die Kontrolle des Luftgehalts der in der Anlage befindlichen Gase übernahm. Ferner benutzte man als Trägergas Wasserstoff und als Trennsäule eine Silicagel-Adsorptionskolonne von rd. 1,20 m Länge.

Wie schon aus Abschnitt 2.3 hervorging, bereitete die Verwendung einer Silicagelkolonne insofern Schwierigkeiten, als erstens die Trennung der Komponenten der Luft nicht möglich und zweitens der Luftgehalt des Methan enthaltenden Gemischs nicht deutlich zu erkennen war, weil in dieser Kolonne die Verweilzeiten von Luft und Methan ungefähr übereinstimmten. Damit man zugleich mit der Trennung der Komponenten der CH_4—H_2- und der C_2H_4—H_2-Gemische auch den N_2- oder den O_2-Gehalt dieser Gemische ermitteln kann, wäre eine Linde-Molekularsiebkolonne besser geeignet gewesen, die jedoch nicht zur Verfügung stand.

Der Detektor des verwendeten Gaschromatographen besteht aus einer Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle, die die Gaskonzentration durch einen Vergleich der Wärmeleitzahlen liefert. In der Meßzelle wird die Wärmeleitzahl des reinen Trägergases mit der eines Gemisches verglichen, das sich aus dem Trägergas und den jeweiligen Komponenten des zu analysierenden Gemisches zusammensetzt. Für die Bestimmung der H_2-Konzentration mit einem solchen Detektor ist jedoch die Verwendung von Helium als Trägergas ungeeignet, da die Abhängigkeit der Wärmeleitzahl eines H_2—He-Gemisches von der Konzentration eine besonders ungünstige Abweichung von der Linearität aufweist. Andererseits konnte Stickstoff auch nicht als Trägergas benutzt werden, weil sich die Wärmeleitzahlen von Stickstoff, Methan und Äthylen nur sehr wenig voneinander unterscheiden. So fiel die Wahl schließlich auf Wasserstoff als Trägergas, obwohl sich hiermit nur der Kohlenwasserstoffgehalt der CH_4—H_2- und der C_2H_4—H_2-Gemische gaschromatographisch bestimmen ließ.

Um die Silicagelkolonne vor dem Eindringen von Feuchtigkeit zu schützen, schaltete man dem Probeneinlaßventil ein mit Natronkalk gefülltes Trockenrohr vor. Die Genauigkeit des verwendeten Gaschromatographen beträgt laut Firmenangabe ± 1 %.

2.7 Temperaturmessung

Bild 6 zeigt das Schaltschema der Temperaturmeßeinrichtung. Die beiden Widerstände R_{Th1} und R_{Th2} der Widerstandsthermometer im Hoch- und im Niederdruckgas

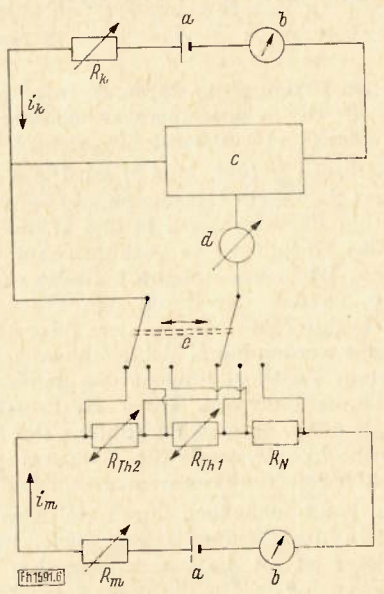


Bild 6. Schaltschema der Temperaturmeßeinrichtung.

a Stromquellen, b Strommesser, c Kompensator, d Galvanometer, e Schalter, i_k und i_m Kompensatorkreis- bzw. Meßkreis-Stromstärke, R_N Normalwiderstand, R_k und R_m Vorwiderstände, R_{Th1} und R_{Th2} Widerstände der beiden Widerstandsthermometer im Hoch- und im Niederdruckgas

sowie der Normalwiderstand R_N sind im Meßkreis hintereinandergeschaltet. Der Normalwiderstand entspricht etwa den Widerständen R_{Th1} oder R_{Th2}. Der Vorwiderstand R_m wurde so eingestellt, daß im Meßkreis gerade ein Strom von der Stromstärke $i_m = 0{,}002$ A floß. Die Stromstärke i_k des Kompensatorkreises legte man so fest, daß der zu erwartende Spannungsabfall an R_N, R_{Th1} und R_{Th2} das Benutzen aller Dekaden des Kompensators ermöglichte. Für die Messung des Spannungsabfalls an R_N gilt

$$i_m R_N = i_k r_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

mit r_1 als der zugehörigen Stellung des Kompensators. In gleicher Weise folgt für die Messung des Spannungsabfalls an den Widerstandsthermometern

$$i_m R_{Thj} = i_k r_{2j} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

mit $R_{Thj} = R_{Th1}$ oder R_{Th2} und r_{2j} als der zugehörigen Stellung des Kompensators. Aus Gl. (10) und (11) ergibt sich für die Widerstände der Thermometer

$$R_{Thj} = R_N \frac{r_{2j}}{r_1} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (12).$$

Der Vorteil dieser Vergleichsmessung liegt darin, daß man die Kompensatorstromstärke für die Berechnung des Widerstands nicht benötigt. Es müssen nur i_m und i_k während der Messung konstant bleiben. Ein Umschalter gestattet, die Spannung im Kompensatorkreis umzupolen, so daß die Widerstände als Mittelwert aus zwei Messungen bestimmt werden können. Die Widerstandsthermometer wurden von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, bei Temperaturen von — 80, — 50, 0, 25 und 50 °C geprüft[1]).

Gemäß der Internationalen Temperaturskala [24] verwendet man für die Interpolation zwischen dem Eispunkt und dem Antimonerstarrungspunkt die Beziehung

$$\frac{R_t}{R_0} = 1 + A\,t + B\,t^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (13)$$

sowie zwischen dem Sauerstoffpunkt und dem Eispunkt die Beziehung

$$\frac{R_t}{R_0} = 1 + A\,t + B\,t^2 + C\,(t - 100\ °C)\,t^3 \quad (14).$$

Dabei bedeuten R_t den Widerstand eines Platindrahts bei der Temperatur t, R_0 seinen Widerstand bei 0 °C sowie A, B und C Konstanten, die man aus den beim Wasserdampf-, beim Schwefel- und beim Sauerstoffpunkt gemessenen R_t-Werten ermittelt. Eine Umformung von Gl. (13) und (14) liefert für $t > 0$ °C

$$\frac{R_t - R_0}{t} = A\,R_0 + B\,R_0\,t \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

bzw. für $t < 0$ °C

$$\frac{R_t - R_0}{t} = A\,R_0 + B\,R_0\,t + C\,R_0\,(t - 100\ °C)\,t^2 \quad \ldots \quad (16).$$

Nach Gl. (15) ist der Quotient $(R_t - R_0)/t$ eine lineare Funktion der Temperatur t. Da ferner die Differenz $R_t - R_0$ ebenfalls annähernd proportional mit der Temperatur t wächst, ändert sich der Quotient mit wachsenden Werten von t nur sehr wenig. Demzufolge kann man $(R_t - R_0)/t$ in sehr großem Maßstab über t auftragen; die von der PTB angegebenen beiden R_t-Werte für 25 und 50 °C reichen dazu aus, die Abhängigkeit $(R_t - R_0)/t = f\,(t)$ im Bereich $t > 0$ °C graphisch genau darzustellen.

Da der Quotient $(R_t - R_0)/t$ in Gl. (16) keine lineare Funktion der Temperatur ist, kommt eine ähnliche Auswertung wie bei Gl. (15) grundsätzlich nicht mehr in Betracht. Das dritte Glied auf der rechten Seite von Gl. (16) übt jedoch in dem hier verwendeten Temperaturbereich (bei den Versuchen erreichte das entspannte Gas nur Temperaturen bis zu — 80 °C) keinen großen Einfluß auf den Quotienten aus. Die Abweichung, die bei Berücksichtigung der Krümmung der $(R_t - R_0)/t$, t-Kurve auftreten würde, bleibt im Verhältnis zur Empfindlichkeit der Temperaturmeßeinrichtung vernachlässigbar klein. Somit gibt eine Gerade durch die mittels der PTB-Prüfwerte für — 40 und — 80 °C berechneten Punkte für den Quotienten $(R_t - R_0)/t$ in befriedigender Weise die Abhängigkeit $(R_t - R_0)/t = f\,(t)$ wieder. Die Interpolation zwischen den genannten Prüftemperaturen wurde auch nach einer Tafel von *F. D. Werner* und *A. C. Fraser* [25] vorgenommen, in der man die R_t/R_0-Werte eines Standard-Platinwiderstandsthermometers in Abhängigkeit von der Temperatur t angegeben findet. Die Grundlage für diese Tafel bildet die *Callendar-van-Dusensche* Gleichung. Die so erhaltenen Werte stimmen mit den aus der $(R_t - R_0)/t$, t-Geraden berechneten Werten sehr gut überein. Der Quotient R_t/R_0 wurde dann im ganzen in Betracht kommenden Temperaturbereich mit Hilfe der $(R_t - R_0)/t$, t-Geraden jeweils von Grad zu Grad berechnet und in einer Tafel niedergeschrieben. Zwischenwerte von R_t/R_0 für Bruchteile von 1 grd ergaben sich dann durch lineare Interpolation der Tafelwerte.

Die Widerstandsthermometer wurden bei der PTB ohne Metallhülse geprüft. Das Thermometer befand sich zusammen mit dem Flansch in einem Glasgefäß, das völlig in das Prüfbad eintauchte, so daß sich das Widerstandsthermometer und der Flansch während der Prüfung auf der gleichen Temperatur befanden. Die von der PTB ermittelten R_0-Werte der Widerstandsthermometer wurden vor Beginn der eigentlichen Meßreihen noch einmal nachgemessen. Um die in der Versuchsanlage herrschenden Bedingungen genau reproduzieren zu können, versah man die Widerstandsthermometer bei diesen Kontrollmessungen mit ihrer Metallhülse. Tafel 1 zeigt einen Vergleich der auf diese Weise erhaltenen Werte mit denen der PTB. Der Unterschied zwischen den R_0-Werten ist sehr klein und entspricht etwa 0,008 grd, was unterhalb der Empfindlichkeit der Temperaturmeßeinrichtung liegt. An dieser Stelle sei noch bemerkt, daß der Quotient R_t/R_0 für ein bestimmtes Widerstandsthermometer nahezu konstant bleibt, obwohl sich die R_0-Werte durch Alterung ändern. Die R_t/R_0, t-Tafeln lassen sich somit auch bei geänderten R_0-Werten weiterverwenden.

Tafel 1. Widerstand R_0 der Widerstandsthermometer bei 0 °C.

Prüfung	Datum	Widerstandsthermometer	Widerstand R_0 Ω
PTB	4. 6. 1960	Niederdruckseite	10,0599
Verfasser	28. 3. 1962	Niederdruckseite	10,0602
PTB	24. 7. 1961	Hochdruckseite	10,0234
Verfasser	28. 3. 1962	Hochdruckseite	10,0236

Bei den Versuchen wurden die Temperaturen erst dann gemessen, wenn sich die Drosselstelle im thermischen Gleichgewichtszustand befand. Um diesen zu erkennen, registrierte man die Temperatur der Badflüssigkeit, die Temperatur des Gases hinter der Drosselstelle sowie die Temperaturen an neun verschiedenen Stellen der Anlage mit Hilfe von Thermoelementen und mit einem Kompensationsschreiber. Den Verlauf dieser Temperaturen während einer Meßreihe zeigt Bild 7, das ein Originaldiagramm wiedergibt. Hierin wurde nur die Temperatur der Badflüssigkeit unmittelbar aufgezeichnet, während die anderen Kurven den Unterschied zwischen der Temperatur der Badflüssigkeit und der jeweils gemessenen Temperatur anzeigen. Die waagerechten Pfeile A bis E geben die Zeit an, zu der die Gastemperaturen mit den Widerstandsthermometern bei konstantem Anfangsdruck gemessen wurden. Der jeweilige Anfangsdruck ist als Überdruck von 10 bis 70 kp/cm² angegeben; der Endüberdruck beträgt 0,10 bis 0,20 kp/cm². Man achtete besonders darauf, daß sich die Flanschtemperatur des Niederdruck-Widerstandsthermometers möglichst gut der Temperatur des entspannten Gases angenähert hatte, so daß der Wärmeübergang zwischen der Meßwicklung und dem Thermometer-

[1]) Herrn Prof. Dr.-Ing. *W. Fritz* und Herrn Oberregierungsrat Dr. *P. Rahlfs* von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt sei an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung gedankt.

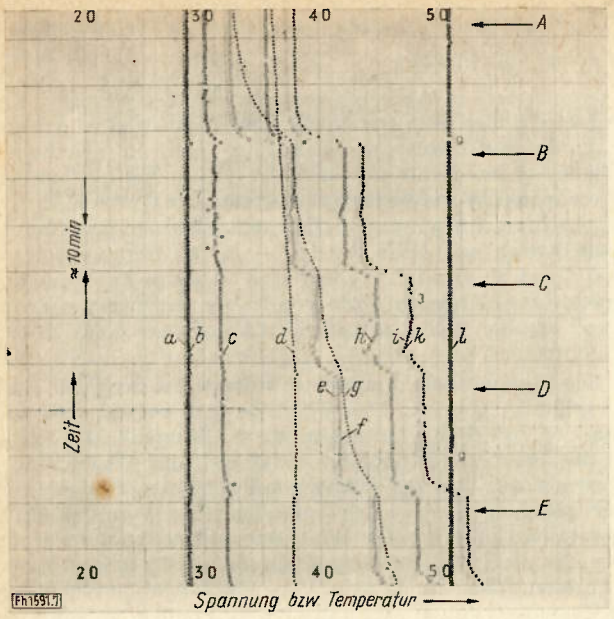


Bild 7. Temperaturverlauf im Bereich der Drosselstelle während einer Meßreihe.

a bis c Wandtemperatur 30 mm, 20 mm bzw. 10 mm vor der Drosselstelle, d Wandtemperatur am Eintritt der Temperierschlange, e Wandtemperatur 110 mm hinter der Drosselstelle, f Temperatur des entspannten Gases, g Temperatur am Flansch des Niederdruck-Widerstandsthermometers, h bis k Wandtemperatur 50 mm, 40 mm bzw. 30 mm hinter der Drosselstelle, l Temperatur der Badflüssigkeit, A bis E Meßzeiten bei einem anfänglichen Gasüberdruck von 10, 30, 40, 50 bzw. 70 kp/cm² vor der Entspannung

flansch keinen merklichen Einfluß auf die gemessene Temperatur hatte. Am Flansch und an der Meßwicklung des Hochdruck-Widerstandsthermometers herrschte immer die gleiche Temperatur, da es vollständig mit dem Flansch und dem Messingrohr in das Thermostatbad eintauchte. Aus Bild 7 geht weiter hervor, wie sich die Änderung des Drucks nach der Aufnahme eines Meßpunkts auf die Temperaturen auswirkte. Ein befriedigender Beharrungszustand ließ sich innerhalb von 20 min erreichen, wenn die Druckänderung keine zu große Temperaturänderung zur Folge hatte. Selbst im ungünstigsten Fall betrug die Zeit bis zum Beharrungszustand nicht mehr als 1 h.

Während sich der Beharrungszustand einstellte, wurde gleichzeitig die Widerstandsänderung des Niederdruckthermometers beobachtet. Sobald der Widerstand konstant blieb, begann man mit der Temperaturmessung, und zwar in der Reihenfolge: Widerstand des Hochdruckthermometers, Widerstand des Niederdruckthermometers. Führte dann eine Wiederholung beider Messungen zum gleichen Ergebnis, so wurden sie als zufriedenstellend betrachtet. Eine solche Temperaturmessung dauerte durchschnittlich 4 bis 5 min. Für die Auswertung der Temperaturen wurde der Mittelwert der gemessenen Widerstände verwendet.

2.8 Druckmessung

Bei den Messungen stellte man den Gasdruck vor dem Drosselventil so ein, daß das Manometer genau den für die Versuche gewünschten Anfangsdruck anzeigte. Zum Einstellen dieses Drucks wurde ein Teil des Hochdruckgases mit Hilfe des Druckminderventils vor dem Trockenrohr in den Gasbehälter abgezweigt. Der durch die Anlage strömende Gasdurchsatz mußte durch gleichzeitiges Betätigen des Drosselventils eingeregelt werden. Durch gemeinsames Bedienen des Drosselventils und des Druckminderventils ließ sich der Druck vor dem Drosselventil auch unabhängig vom Gasdurchsatz regeln. Vorversuche mit Luft ergaben, daß man den Gasdruck vor dem Drosselventil mit dieser Anordnung in befriedigender Weise konstant zu halten vermochte. Somit war es nicht nötig, einen Druckregler einzubauen. Druckschwankungen, die später bei den Messungen mit dem $C_2H_4-H_2$-Gemisch bei hohem C_2H_4-Gehalt verschiedentlich auftraten, ließen sich durch Nachstellen des Druckminderventils beseitigen. Diese Druckschwankungen sind folgendermaßen zu erklären. Da die Temperatur bei der Drosselung von C_2H_4 im allgemeinen erheblich abfällt, kann sich das Gas durch Druckverluste in den Rohrleitungen und in den Verengungen zwischen dem Verdichter und dem Trockenrohr unter 0 °C abkühlen, so daß sich Feuchtigkeit als Eis aus dem Gas abscheidet und die Gasströmung stört.

Während der Messungen wurde der Druck so eingestellt, daß der Manometerzeiger genau über einem Teilstrich des Zifferblatts stand. Hierdurch ließ sich die größtmögliche Ablesegenauigkeit erreichen, so daß die Genauigkeit der Druckmessungen nahezu der Empfindlichkeit des Manometers entsprach. Das Manometer für das entspannte Gas zeigte während der Versuche im Mittel Werte von 0,10 bis 0,20 kp/cm² an. Die Anzeige des Niederdruckmanometers diente zum Berechnen einer Korrektur, die sich wegen der Unvollständigkeit der Entspannung als nötig erwies (vgl. hierzu später Abschnitt 3.1). Die Manometer wurden zweimal (einmal vor Beginn der Versuche und später noch einmal vor den Messungen mit dem zweiten Gasgemisch $C_2H_4-H_2$) auf einem Prüfstand mit einem Kolbenmanometer geprüft. Die dabei festgestellten Abweichungen der Anzeige berücksichtigte man beim Auswerten der Messungen.

2.9 Gasanalyse

Die Gasproben wurden während der Messungen aus der Niederdruckleitung hinter dem Wärmeübertrager mittels einer lotrecht stehenden 100-ml-Glasbürette entnommen, deren unteres Ende durch einen Schlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Flasche in Verbindung stand. Vor der Entnahme der Gasprobe verdrängte das Quecksilber die Luft aus der Bürette. Nach dem Füllen der Bürette mit der Gasprobe schloß man das obere Ende der Bürette an das Einlaßventil des Gaschromatographen an, so daß die Probe in das Gerät strömen konnte. Der Inhalt der Bürette reichte dazu aus, mindestens zwei Analysen bei Atmosphärendruck (im Probeneinlaßventil) vorzunehmen.

Vor Beginn einer Meßreihe mit einem bestimmten Gemisch wurden die Eichkurven für die reinen Komponenten dieses Gemisches ermittelt. Dabei dienten die Kurvenfläche des Chromatogramms in den Diagrammen als Ordinate und der Probendruck als Abszisse. Aus diesen Eichkurven ließ sich der Partialdruck der Komponenten des zu analysierenden Gasgemisches ermitteln. Die Kurvenflächen des Chromatogramms ergaben sich durch Planimetrieren.

Für jede Konzentration wurden drei Analysen ausgeführt, und zwar jeweils nach der Messung von ein oder

Tafel 2. Analysenergebnisse für drei $C_2H_4 - H_2$-Gemischproben.

Probe	Analyse nach	Teilchenmengengehalt (molarer Gehalt) an			
		Äthylen %	Äthan %	Wasserstoff %	Luft %
1	Linde's Eismaschinen	71,5	0,3	28,0	0,2
	Verfasser	71,8	0,3	27,7	0,2
2	Linde's Eismaschinen	84,5	0,27	15,03	0,2
	Verfasser	84,95	0,3	14,55	0,2
3	Linde's Eismaschinen	55,5	0,1	44,20	0,2
	Verfasser	55,6	0,1	44,15	0,15

zwei Isothermen[2]) des Thomson-Joule-Effekts[3]). In Abschnitt 2.6 war erwähnt worden, daß sich bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas nur der Kohlenwasserstoffgehalt der Versuchsgemische bestimmen ließ. Um die auf diese Weise erhaltenen Analysenergebnisse nachprüfen zu können, nahm man bei der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen an drei $C_2H_4-H_2$-Gemischen von unterschiedlicher Konzentration eine gesonderte Analyse vor, die alle Komponenten des Gemisches getrennt lieferte[4]). Tafel 2 enthält einen Vergleich der Analysenergebnisse. Die in Tafel 2 vom Verfasser angegebenen Werte für Wasserstoff sind keine Meßwerte. Sie ergaben sich vielmehr als Unterschied zwischen dem unmittelbar gefundenen Teilchenmengengehalt der anderen Komponenten und der gesamten Teilchenmenge.

[2]) Der Ausdruck Isotherme wird im Text als Kurzbezeichnung für die Zusammenfassung von Messungen des Thomson-Joule-Effekts bei verschiedenen Anfangsdrücken, aber gleicher Anfangstemperatur verwendet.

[3]) Im folgenden wird mit Thomson-Joule-Effekt immer der integrale Thomson-Joule-Effekt bezeichnet.

[4]) Herrn Dr. *A. E. Kruis* von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Abteilung Chemie, sei an dieser Stelle für die Analyse der Gemische gedankt.

3. Genauigkeitsuntersuchung

3.1 Fehlermöglichkeiten bei der Messung

Wegen des Druckverlusts zwischen dem Drosselventil und dem Gasbehälter sowie wegen dessen Innendruck konnte man die Gase nicht bis auf Atmosphärendruck drosseln. Wie in Abschnitt 2.8 angedeutet wurde, liegt der Gasdruck p'_2 hinter dem Drosselventil zwischen 1,10 und 1,19 atm. Wegen der nicht vollständigen Drosselung unterscheidet sich die gemessene absolute Temperatur T'_2 der entspannten Gase um einen Betrag $\Delta T'$ von der Temperatur, die man bei einer weiteren Entspannung bis auf Atmosphärendruck erhalten hätte. Dieser Unterschied muß deshalb berücksichtigt werden, weil es zweckmäßig ist, die Werte des integralen Thomson-Joule-Effekts auf einen Gegendruck von 1 atm zu beziehen. Der Wert von $\Delta T'$ hängt von der Gasart ab. In dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich ergab sich für Wasserstoff eine negative Temperaturdifferenz $\Delta T'$ (d. h. eine Erwärmung des Gases), die aber vernachlässigbar klein blieb. Methan und Äthylen weisen andererseits eine positive Temperaturdifferenz $\Delta T'$ auf, die mit abnehmenden Werten von T'_2 und steigenden Werten von p'_2 wächst. Die hierdurch bedingte Korrektur wurde in folgender Weise ermittelt. Mit Hilfe der i, lg p-Diagramme von *W. H. Keesom* und Mitarbeitern [26] zeichnete man zunächst die $\Delta T'$, T'_2-Isobaren des Methans und des Äthylens für einen Druck $p'_2 = 1{,}5$ atm. Da $\Delta T'$ bei niedrigen Drücken fast linear mit p'_2 zunimmt, konnten die $\Delta T'$-Werte für den gemessenen Druck p'_2 ohne weiteres extrapoliert werden. Sodann wurde die Temperaturdifferenz $(\Delta T')_m$ für das binäre Gasgemisch nach der Gleichung

$$(\Delta T')_m = x_1 (\Delta T')_1 + x_2 (\Delta T')_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (17)$$

berechnet. Dabei bezeichnen x den Teilchenmengengehalt eines Stoffs im Gemisch sowie die Indizes 1 und 2 die Werte für die Kohlenwasserstoffe (Methan oder Äthylen) bzw. den Wasserstoff im Gasgemisch. Nach dem vorstehend Gesagten darf man bei der Auswertung von Gl. (17) für H_2 enthaltende Gemische $(\Delta T')_2 = 0$ setzen. Da $(\Delta T')_m$ im Mittel nur 1 % des korrigierten Thomson-Joule-Effekts beträgt, kann ein durch die Linearkombination der $\Delta T'$-Werte verursachter Fehler vernachlässigt werden.

Weitere Fehlermöglichkeiten sind durch die unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten auf beiden Seiten des Drosselventils gegeben. Bei der Beschreibung der Drosselstelle (vgl. Abschnitt 2.2) wurde auf den verhältnismäßig kleinen Durchmesser des Rohrs hinter dem Drosselventil hingewiesen. Das Verhältnis des Querschnitts hinter dem Drosselventil zum Querschnitt vor dem Drosselventil betrug 2,3. Auf der Hochdruckseite des Drosselventils änderte sich die Gasgeschwindigkeit je nach dem Druck und der Temperatur zwischen 0,5 und 2 m/s, während sie auf der Niederdruckseite je nach dem Gasdurchsatz und der Temperatur in der Größenordnung von 20 bis 25 m/s lag. In einigen Fällen herrschten hinter der Drosselstelle sogar Geschwindigkeiten bis zu 35 m/s. Diese Geschwindigkeitserhöhung beim Durchtritt durch das Drosselventil bewirkt eine Umwandlung von thermischer Energie in kinetische Energie, so daß das entspannte Gas eine Temperatur annimmt, die niedriger als die durch die Thomson-Joule-Entspannung allein bedingte Temperatur ist. Diese zusätzliche Temperatursenkung ϑ_s folgt zu

$$\vartheta_s = \frac{c_{g2}^2 - c_{g1}^2}{2\, c_p^*} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (18)$$

mit c_{g1} und c_{g2} als der Gasgeschwindigkeit vor bzw. hinter dem Drosselventil und c_p^* als der spezifischen Wärme des entspannten Gases bei konstantem Druck.

Beim Messen der Temperatur des entspannten Gases kann noch ein weiterer Einfluß auftreten, der auf die verhältnismäßig hohen Geschwindigkeiten des Gases zurückzuführen ist, mit der es das Widerstandsthermometer umströmt. An der Schutzhülse des Widerstandsthermometers wandelt sich Geschwindigkeitsenergie durch innere Reibung in Wärme um. Dadurch nimmt die Schutzhülse des Widerstandsthermometers eine Temperatur über der tatsächlichen Temperatur der Kernströmung an. Diese Übertemperatur ϑ_e ergibt sich gemäß [27] zu

$$\vartheta_e = \sigma \frac{c_{g2}^2}{2\, c_p^*} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (19)$$

mit σ als dem sog. Temperaturstaubeiwert, der den Wärmeübergang innerhalb der Grenzschicht der Schutzhülse berücksichtigt. Der Wert von σ hängt von der Art des Gases, der geometrischen Form des umströmten Körpers und der Strömungsgeschwindigkeit ab.

Die Temperaturunterschiede ϑ_s und ϑ_e, die das Bestimmen der Temperatur des entspannten Gases beeinflussen können, haben annähernd den gleichen Betrag, aber entgegengesetzte Vorzeichen. Da weiterhin ihr Wert weniger als 1 % des ermittelten Thomson-Joule-Effekts beträgt, darf man diese Einflüsse in der Regel vernachlässigen.

Ferner können auch Temperaturschwankungen im Gas infolge kleiner Druckschwankungen auftreten, die am Manometer kaum zu merken sind. Wenn sich der Anfangsdruck gerade während des Messens einer Gastemperatur ändert, so entspricht die unter diesen Bedingungen gemessene Temperatur nicht der wahren Temperatur, die sich bei konstantem Druck einstellen würde. Da sich der Einfluß dieser Druckschwankungen nicht abschätzen läßt, wurde bei der Temperaturmessung besonders darauf geachtet, daß die mit den Widerstandsthermometern nacheinander ermittelten Werte während einer Messung übereinstimmten.

Beim Messen der Isothermen des Thomson-Joule-Effekts gelang es, die Temperatur der Hochdruckgase vor dem Drosselventil für die verschiedenen Meßpunkte einigermaßen genau zu reproduzieren. Die Abweichung betrug

normalerweise weniger als $\pm 0{,}05$ grd und stieg nur in seltenen Fällen bis zu $\pm 0{,}12$ grd. Es wurde auf eine Einzelkorrektur für diese Temperaturschwankungen verzichtet und nur eine ausgleichende Kurve durch die Meßpunkte gelegt. Als Bezugstemperatur für jede Isotherme diente dann der arithmetische Mittelwert aus den zugehörigen gemessenen Temperaturen. Dieses Verfahren erwies sich als befriedigend, weil die Steigung der Isobaren des Thomson-Joule-Effekts bei den Versuchen nicht so große Werte annahm, daß die kleinen Temperaturabweichungen vor dem Drosselventil den ermittelten Thomson-Joule-Effekt hätten erheblich beeinflussen können.

Auf den Einfluß des Wärmeübergangs zwischen dem Hoch- und dem Niederdruckgas im Drosselventil auf die gemessenen Temperaturen wurde in Abschnitt 2.1 ausführlich eingegangen. Weitere Fehler in der Temperaturmessung könnten jedoch auch durch den Wärmeübergang zwischen der Drosselstelle und ihrer Umgebung entstehen, wie z. B. durch die Wärmezufuhr durch Wärmeleitung oder Strahlung an die Niederdruckrohre der Drosselstelle (trotz des Wärmeschutzes) sowie durch die Wärmeleitung längs der Ventilspindel oder des Messingrohrs, durch das die Zuleitungen des Hochdruck-Widerstandsthermometers herausführen. Eine Voraussage über die Beträge dieser Fehler gelingt nicht ohne weiteres. Es läßt sich jedoch feststellen, ob sie die Ergebnisse spürbar verfälschen, da der Einfluß der verschiedenen Arten der Wärmeübertragung auf die gemessenen Temperaturen vom Gasdurchsatz abhängt. Man müßte also bei verschiedenen Gasdurchsätzen unter sonst gleichen Meßbedingungen verschiedene Werte des Thomson-Joule-Effekts erhalten. Später in Abschnitt 4.21 geht aus Meßwerten des Thomson-Joule-Effekts an Luft bei verschiedenen Gasdurchsätzen hervor, daß sich die Wärmeübertragung nicht störend auf die gemessenen Temperaturen auswirkt.

3.2 Genauigkeit der Versuche

Es ist schwierig, für Versuche der beschriebenen Art die Gesamtgenauigkeit der Meßergebnisse eindeutig anzugeben. Sie läßt sich jedoch einigermaßen abschätzen, wenn man berücksichtigt, daß vor allem folgende Ungenauigkeiten die Meßergebnisse beeinflussen:

1. die Ungenauigkeit der Meßgeräte und die Unsicherheiten des Meßverfahrens (wie z. B. durch die Druckschwankungen und die Temperaturabweichungen vor dem Drosselventil),
2. die Ungenauigkeit der Gasanalyse,
3. die nicht vollkommene Drosselung bei konstanter Enthalpie (bei vollkommener Drosselung darf kein störender Wärmeübergang zwischen dem Hoch- und dem Niederdruckgas im Drosselventil sowie zwischen der Drosselstelle und ihrer Umgebung stattfinden; ferner sollte bei der Drosselung kein störender „jet kinetic" Effekt auftreten und kein Unterschied zwischen den Gasgeschwindigkeiten zu beiden Seiten des Drosselventils bestehen).

Wie sich die Ungenauigkeit der Meßgeräte auf den gemessenen Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ auswirkt, kann ermittelt werden, wenn man berücksichtigt, daß $(\Delta T)_i$ eine Funktion des Drucks p_1 und der Temperatur T_1 vor der Drosselung ist. Der durch die Meßgeräte bedingte Absolutfehler $w_{(\Delta T)_i}$ bei der Ermittlung von $(\Delta T)_i$ kann nach [28] mittels der Gleichung

$$w^2_{(\Delta T)_i} = \left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial T_1}\right]^2_{p_1} w_T^2 + \left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p_1}\right]^2_{T_1} w_p^2 \qquad (20)$$

mit w_T und w_p als dem Absolutfehler bei der Temperatur- bzw. der Druckmessung berechnet werden. Nach den Angaben in Abschnitt 2.4 und 2.5 betrug die Absolutempfindlichkeit bei der Temperaturmeßeinrichtung $\pm 0{,}02$ grd und bei der Druckmessung $\pm 0{,}4$ kp/cm². Ferner wurde im Abschnitt 2.8 darauf hingewiesen, daß die Art der Druckmessung eine Genauigkeit ermöglichte, die ungefähr der Empfindlichkeit des Manometers entspricht. Man kann somit in Gl. (20) für w_p den Wert $\pm 0{,}4$ kp/cm² einsetzen. Dagegen ist der Fehler bei der Temperaturmessung größer als die Empfindlichkeit der Temperaturmeßeinrichtung, weil die nicht exakt erfaßbaren Unsicherheiten die Temperaturmessung beeinflussen und die Temperaturdifferenz $(\Delta T)_i$ aus zwei voneinander unabhängigen Meßwerten bestimmt wird. Dementsprechend mußte für w_T der Wert $\pm 0{,}04$ grd gewählt werden. Da w_T und w_p konstante Größen sind, hängt der Absolutfehler $w_{(\Delta T)_i}$ nach Gl. (20) nur noch von den Werten der Differentialquotienten, d. h. von der Steigung der Isobaren bzw. der Isothermen des Thomson-Joule-Effekts ab. Aus den Meßwerten (vgl. später Abschnitt 4.3) läßt sich ersehen, daß die Isobaren die größte Steigung bei hohem Druck und niedriger Temperatur aufweisen, während die Isothermen bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur steil verlaufen. Um nun den größten Wert des Absolutfehlers $w_{(\Delta T)_i}$ bestimmen zu können, muß man diesen bei niedriger Temperatur sowohl für einen hohen wie auch für einen niedrigen Druck berechnen. Andererseits hängt der relative Fehler $w_{(\Delta T)_i}/(\Delta T)_i$ vom Wert des Thomson-Joule-Effekts ab, der sich mit der Art des Gasgemisches ändert.

Gemische mit niedriger H_2-Konzentration sowie das C_2H_4 enthaltende Gemisch weisen den größten Thomson-Joule-Effekt auf. Ferner ergeben sich auch für die Isobaren und die Isothermen solcher Gemische die größten Stei-

Tafel 3. Fehler beim Ermitteln des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$.

Gasgemisch	C_2H_4 — H_2-Gemisch mit einem H_2-Teilchenmengengehalt von 14,55%		C_2H_4 — H_2-Gemisch mit einem H_2-Teilchenmengengehalt von 64,05%		CH_4 — H_2-Gemisch mit einem H_2-Teilchenmengengehalt von 14,70%		CH_4 — H_2-Gemisch mit einem H_2-Teilchenmengengehalt von 61,10%	
Temperatur T_1 ..... °K	292,05		239,10		240,23		236,58	
Druck p_1 ..... atm	70	20	80	20	90	20	90	20
Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ ..... grd	81,40	17,60	17,25	6,08	51,10	10,23	11,73	3,28
Isobarensteigung $\left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial T_1}\right]_{p_1}$ ..... —	1,210	0,176	0,164	0,069	0,625	0,089	0,143	0,050
Isothermensteigung $\left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p_1}\right]_{T_1}$ ..... $\frac{\text{grd}}{\text{atm}}$	1,590	0,990	0,116	0,285	0,510	0,550	0,083	0,156
absoluter Fehler $w_{(\Delta T)_i}$ ..... grd	±0,63	±0,39	±0,05	±0,11	±0,20	±0,22	±0,03	±0,06
relativer Fehler $\frac{w_{(\Delta T)_i}}{(\Delta T)_i}$ ..... %	±0,78	±2,26	±0,30	±1,87	±0,40	±2,05	±0,28	±1,90

gungen. Um den größten und den kleinsten relativen Fehler erfassen zu können, ist es also nötig, ihn bei den untersuchten beiden Gemischen sowohl für niedrige H_2-Konzentration und den größten Wert von $(\Delta T)_i$ als auch für hohe H_2-Konzentration und den kleinsten Wert von $(\Delta T)_i$ zu berechnen.

Tafel 3 zeigt die absoluten und die relativen Fehler, die beim Ermitteln von $(\Delta T)_i$ auftreten können. Man erkennt, daß sich bei dem 14,55 % H_2 enthaltenden $C_2H_4-H_2$-Gemisch der größte relative Fehler ergibt, und daß dieser bei niedrigem Anfangsdruck größer ist als bei hohem. Aus einem Vergleich der Werte für den relativen Fehler läßt sich schließen, daß die Genauigkeit des ermittelten Thomson-Joule-Effekts unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit der Meßgeräte und der Unsicherheit des Meßverfahrens im Mittel bei etwa ± 1 % liegt.

In Abschnitt 2.6 wurde erwähnt, daß die Genauigkeit des verwendeten Gaschromatographen ± 1 % beträgt. Die Auswertung der Chromatogramme wirkt sich in der Weise auf die Gesamtgenauigkeit der Gasanalyse aus, daß man diese zu ± 1,5 % annehmen kann.

Eine vollkommene Drosselung bei konstanter Enthalpie ließ sich versuchstechnisch nicht verwirklichen. Die hierdurch bedingten Fehler blieben jedoch so klein, daß ihr Einfluß auf die Messungen im Rahmen dieser Versuche unberücksichtigt bleiben konnte (vgl. Abschnitt 2.1 und 3.1).

Zusammenfassend folgt, daß die gesamte Ungenauigkeit der Versuche im ungünstigsten Fall zwischen ± 2 und ± 3 % liegt.

4. Versuchsausführung und Meßergebnisse

4.1 Allgemeines zur Versuchsausführung

Im Rahmen der Untersuchung wurden je fünf Isothermen des Thomson-Joule-Effekts für vier bzw. fünf Konzentrationen der beiden Gemische ermittelt. Die Drosselung der Gase fand bei konstant gehaltenen Anfangstemperaturen von verschiedenen Anfangsdrücken aus statt. Für jede Isotherme nahm man durchschnittlich acht Punkte (entsprechend 8 Anfangsdrücken) auf. Bei Gasgemischen mit hohem H_2-Gehalt und Anfangstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur genügte eine kleinere Anzahl von Meßpunkten, um den Verlauf der Isothermen zu bestimmen, weil der Thomson-Joule-Effekt in diesem Fall mit steigendem Anfangsdruck nur verhältnismäßig wenig zunimmt.

Vor dem Füllen der Anlage mit den Versuchsgasen mußte zunächst der Sauerstoff aus der gesamten Versuchsanordnung soweit wie möglich entfernt werden, damit keine Explosionsgefahr bestand. Deshalb wurde die Anlage so lange mit Stickstoff ausgespült, bis das Chromatogramm keine Spur von Sauerstoff mehr erkennen ließ. In gleicher Weise entfernte man dann den Stickstoff aus der Anlage durch Spülen mit einem der Versuchsgase. Die Versuchsgase selbst konnten dann annähernd in der gewünschten Konzentration im Gasbehälter gemischt werden.

Ferner war es von Bedeutung zu wissen, wie lange das Trockenrohr etwa in Betrieb bleiben kann, bis das Silicagel nicht mehr trocknungsfähig ist. Dies läßt sich mit den folgenden Voraussetzungen überschlägig berechnen:

1. Die Durchbruchkapazität, d. h. der aufgenommene Wassergehalt, bei dem die Trocknungswirkung nachzulassen beginnt, beträgt 20 %.
2. Das Hochdruckgas, das in das Trockenrohr eintritt, hat eine relative Feuchtigkeit von 100 %.
3. Im Trockenrohr herrschen ein mittlerer Gasdruck von 50 atm und eine Gastemperatur von 20 °C.

Die drei Versuchsgase Wasserstoff, Methan und Äthylen haben unter den genannten Druck- und Temperaturbedingungen bei Sättigung einen höchsten Feuchtigkeitsgehalt von 18 g/m³. Das Trockenrohr enthält 8,3 kg Silicagel. Diese Masse reicht aus, 1,66 kg Wasser zu binden, ehe die Trocknungswirkung nachläßt. Damit lassen sich im Trockenrohr etwa 4400 m³ Wasserstoff, 5000 m³ Methan oder 7900 m³ Äthylen (Volumangaben bei Normzustand) trocknen. Unter Berücksichtigung eines mittleren Gasdurchsatzes von 18 m³/h ergibt sich somit z. B. bei der Verwendung von Wasserstoff eine Betriebszeit des Trockenrohrs von 244 h. Da jedoch bei den Versuchen mit Gemischen dieser Gase gearbeitet wurde, dürfte die zulässige Betriebsdauer des Trockenrohrs tatsächlich noch länger sein. Diese Zeit reichte völlig aus, die Versuche mit dem ersten Gemisch (Methan–Wasserstoff) zu beenden. Vor Beginn der Messungen mit dem zweiten Gemisch (Äthylen–Wasserstoff) wurde das Trockenrohr abgebaut und das Silicagel in einem Vakuum-Trockenschrank regeneriert.

4.2 Vorversuche und Prüfung der Versuchseinrichtung

4.21 Versuche mit Luft

Zum Prüfen der Zuverlässigkeit der Versuchseinrichtung und zum Herstellen des Anschlusses an bekannte Mes-

Tafel 4. Vergleich gemessener und berechneter Werte des Thomson-Joule-Effekts für Luft.

Druck vor der Drosselstelle p_1 atm	Temperatur vor der Drosselstelle t_1 °C	Luftdurchsatz V m³/h	gemessener Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,gem}$ grd	Unterschied des gemessenen Thomson-Joule-Effekts gegen den Mittelwert $(\overline{\Delta T})_{i\,gem} - (\Delta T)_{i\,gem}$ grd	berechneter Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,ber}$ grd	relative Abweichung nach Gl. (22) ε_{rel} %
107	17,78	22,8	22,83	0,09	22,85	−0,09
107	17,78	18,8	23,00	−0,08	22,85	0,66
107	17,78	15,0	22,94	−0,02	22,85	0,39
107	17,78	10,2	22,90	0,02	22,85	0,22
			Mittelwert $(\overline{\Delta T})_{i\,gem} = 22{,}92$	mittlerer Einzelfehler $\overline{w} = \pm 0{,}07$		
117	−23,95	22,5	35,06	0,03	35,16	−0,29
117	−23,95	16,2	35,09	0,00	35,16	−0,20
117	−23,95	13,5	35,07	0,02	35,16	−0,26
117	−23,95	9,6	35,14	−0,05	35,16	−0,06
			Mittelwert $(\overline{\Delta T})_{i\,gem} = 35{,}09$	mittlerer Einzelfehler $\overline{w} = \pm 0{,}04$		

sungen dienten einige Versuche mit Luft. Zunächst wurde der Thomson-Joule-Effekt bei einem Anfangsdruck $p_1 = 107$ atm und bei einer Anfangstemperatur $t_1 = 17{,}78$ °C sowie bei 117 atm und $-23{,}95$ °C ermittelt, und zwar jeweils für vier verschiedene Luftvolumdurchsätze V. Die Ergebnisse für den gemessenen integralen Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}}$ gehen aus Tafel 4 hervor. Die Werte $(\overline{\Delta T})_{i\,\mathrm{gem}}$ stellen die Mittelwerte von n Messungen dar. Für den ebenfalls in Tafel 4 angegebenen mittleren Fehler $\overline{w}$ der Einzelmessungen gilt

$$\overline{w} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n} [(\overline{\Delta T})_{i\,\mathrm{gem}} - (\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}\,j}]^2}{n-1}} \quad . \; . \; . \quad (21)$$

mit $j = 1$ bis n. Ferner enthält Tafel 4 die mit den Daten nach *H. D. Baehr* und *K. Schwier* [29] berechneten Werte $(\Delta T)_{i\,\mathrm{ber}}$ des Thomson-Joule-Effekts sowie die relative Abweichung

$$\varepsilon_{\mathrm{rel}} = \frac{(\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}} - (\Delta T)_{i\,\mathrm{ber}}}{(\Delta T)_{i\,\mathrm{ber}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (22)$$

der gemessenen Werte von den berechneten Werten.

Ein Vergleich der gemessenen Werte untereinander sowie der Abweichungen $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ zeigt, daß der Gasdurchsatz V den Thomson-Joule-Effekt nicht beeinflußt, sich also sowohl der Wärmeübergang zwischen dem Hoch- und dem Niederdruckgas als auch der zwischen der Drosselstelle und ihrer Umgebung sowie ebenso der „jet kinetic" Effekt auf das Meßergebnis nicht auswirken. Ferner liegen die Abweichungen $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ unterhalb der durch die Meßgeräte und die sonstigen Unsicherheiten bedingten relativen Fehler, die in der letzten Zeile von Tafel 3 angegeben wurden.

Weiterhin wurden die Thomson-Joule-Effekte bei drei Anfangstemperaturen t_1 (40,22, $-23{,}95$ sowie $-35{,}75$ °C) und jeweils bei Drücken p_1 bis zu 117 atm gemessen, den ausgleichenden Kurven dann die Werte des Thomson-Joule-Effekts für Druckstufen von 10 atm entnommen und diese mit den nach *H. D. Baehr* und *K. Schwier* berechneten Werten verglichen. Tafel 5 zeigt das Ergebnis.

Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, daß diese Messungen ebenfalls bei verschiedenen Luftdurchsätzen vorgenommen wurden, ohne daß sich ein Einfluß auf die gemessenen Temperaturen bemerkbar gemacht hätte. Die relativen Abweichungen $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ haben den gleichen Gang wie die berechneten relativen Fehler in Tafel 3. Nur bei drei der 33 verglichenen Werte belaufen sich die Abweichungen auf mehr als 1 %. Die größte Abweichung tritt bei $(\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}} = 6{,}63$ grd auf und beträgt $-2{,}07$ %. Die mittlere relative Abweichung $\bar{\varepsilon}_{\mathrm{rel}}$ sowie auch die absolute mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}$ der gemessenen und berechneten Werte von $(\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}} - (\Delta T)_{i\,\mathrm{ber}} = \varepsilon$ untereinander (vgl. später Abschnitt 4.4) können mittels der Beziehung

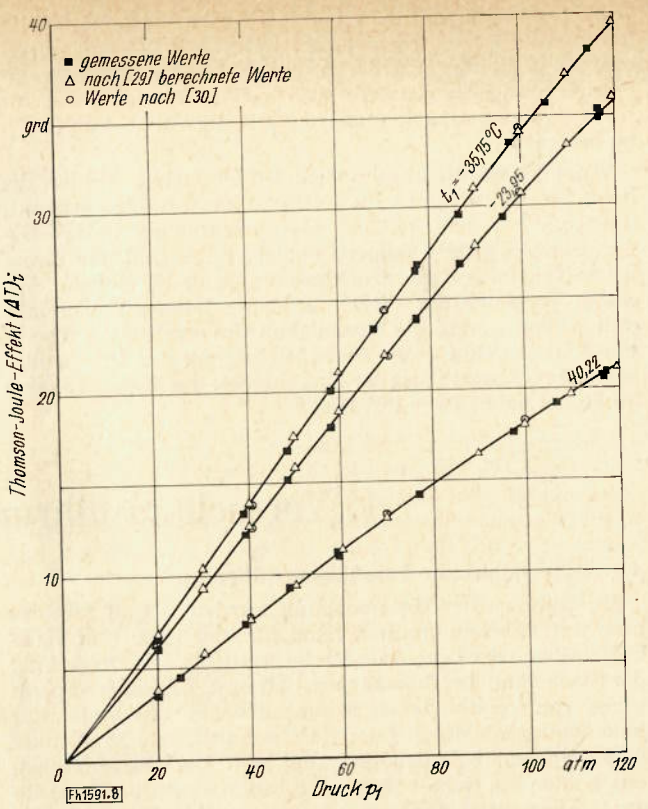


Bild 8. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ der Luft vom Druck p_1 und von der Temperatur t_1 vor der Drosselstelle.

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{rel}} = \bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{\Sigma\, \varepsilon^2}{n-1}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (23)$$

berechnet werden, je nachdem, wie man die Werte für $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ bzw. ε einsetzt. Dabei ist Σ über die Anzahl n der verglichenen Werte zu bilden. Für die in Tafel 5 angegebenen Werte beträgt $\bar{\varepsilon}_{\mathrm{rel}} = \pm\, 0{,}71$ %.

Bild 8 zeigt die Isothermen mit den gemessenen und den nach *H. D. Baehr* und *K. Schwier* [29] berechneten Werten des Thomson-Joule-Effekts. Ferner wurden auch einige nach den Tafeln des National Bureau of Standards [30]

Tafel 5. Vergleich gemessener und berechneter Werte des Thomson-Joule-Effekts von Luft für Druckstufen von 10 atm.

Temperatur vor der Drosselstelle	$t_1 = 40{,}22$ °C			$t_1 = -23{,}95$ °C			$t_1 = -35{,}75$ °C		
Druck vor der Drosselstelle p_1 atm	gemessener Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}}$ grd	berechneter Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,\mathrm{ber}}$ grd	relative Abweichung nach Gl. (22) $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ %	gemessener Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}}$ grd	berechneter Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,\mathrm{ber}}$ grd	relative Abweichung nach Gl. (22) $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ %	gemessener Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,\mathrm{gem}}$ grd	berechneter Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,\mathrm{ber}}$ grd	relative Abweichung nach Gl. (22) $\varepsilon_{\mathrm{rel}}$ %
20	3,72	3,74	−0,54	6,16	6,12	0,65	6,63	6,77	−2,07
30	5,69	5,72	−0,53	9,42	9,40	0,21	10,19	10,39	−1,92
40	7,60	7,62	−0,26	12,66	12,63	0,24	13,82	13,98	−1,15
50	9,50	9,48	0,21	15,80	15,83	−0,19	17,41	17,54	−0,74
60	11,33	11,31	0,18	18,85	18,97	−0,63	20,93	21,03	−0,48
70	13,14	13,07	0,54	21,90	22,04	−0,64	24,40	24,47	−0,29
80	14,90	14,79	0,74	24,90	24,87	0,12	27,80	27,54	0,94
90	16,57	16,45	0,73	27,82	27,91	−0,32	31,12	31,04	0,26
100	18,19	18,06	0,72	30,61	30,70	−0,29	34,30	34,17	0,38
110	19,72	19,61	0,56	33,30	33,36	−0,18	37,31	37,26	0,13
120	21,21	21,09	0,57	35,82	35,92	−0,28	40,15	40,03	0,30

berechnete Werte eingetragen. Ihre Übereinstimmung mit den Meßwerten ist wiederum recht gut. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß die Versuchsanlage zuverlässige Ergebnisse liefert.

4.22 Versuche mit Methan und Äthylen

Der für die Versuche benutzte Wasserstoff besaß eine sehr hohe Reinheit und enthielt nur eine Spur von 0,5 ppm $= 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Vol.-% Stickstoff[5]). Die Gase Methan und Äthylen enthielten kleine Verunreinigungen; sie hatten die molare Zusammensetzung nach Tafel 6. Daher wurde zunächst untersucht, inwieweit die fremden Bestandteile den Thomson-Joule-Effekt des reinen Methans beeinflussen. Zu diesem Zweck nahm man drei Isothermen des Thomson-Joule-Effekts bei Anfangstemperaturen T_1 von 311,86, 268 sowie 248,54 °K und bei Anfangsdrücken p_1 bis zu 78 atm auf und verglich, in gleicher Weise wie bei Luft, insgesamt 21 Werte aus den gemessenen Isothermen mit den aus einem i, $\lg p$-Diagramm von *W. H. Keesom* und Mitarbeitern [26] ermittelten Werten. Tafel 7 zeigt das Ergebnis dieses Vergleichs. Die Abweichungen ε_{rel} sind für die meisten Werte von gleicher Größenordnung wie die berechneten relativen Fehler in Tafel 3. Die mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}_{rel}$ beträgt hier $\pm 0{,}96$ %.

Tafel 6. Zusammensetzung der verwendeten Gase Methan und Äthylen.

Gas	Teilchenmengengehalt an					
	Methan %	Äthylen %	Äthan %	Stickstoff %	Sauerstoff %	Kohlenmonoxyd %
Methan	98,59 bis 98,69	0,90 bis 1,00	0,25	0,05	0,01	0,10
Äthylen	0,02	99,50	0,48	—	—	—

Die gemessenen Isothermen des Thomson-Joule-Effekts bei Methan gehen aus Bild 9 hervor. Zusätzlich zu den Werten nach *W. H. Keesom* und Mitarbeitern [26] enthält Bild 9 auch die nach den Tafeln von *F. Din* [31] berechneten Werte. Obwohl die Übereinstimmung dieser berechneten Werte mit den neuen Meßwerten bei hohen Drücken p_1 gut ist, so weichen sie doch bei niedrigen Drücken etwas voneinander ab. Besonders für den Fall der 248,54-°K-Isotherme ergibt sich für den Verlauf der Werte von *F. Din* eine ziemlich große positive Krümmung, die etwas ungewöhnlich erscheint. Man kann daher annehmen, daß das Diagramm von *W. H. Keesom* und Mitarbeitern im Bereich der niedrigen Drücke und bei niedrigen Temperaturen zuverlässige Werte des Thomson-Joule-Effekts liefert.

Aus den vorstehenden Ergebnissen läßt sich schließen, daß die fremden Bestandteile im Methan keinen merkbaren Einfluß auf den Thomson-Joule-Effekt dieses Gases ausüben. Dies stimmt auch mit einer Überlegung von *J. Roebuck* und *H. Osterberg* [4] überein, nach der bei kleinen Verunreinigungen nur solche Gase einen deutlichen

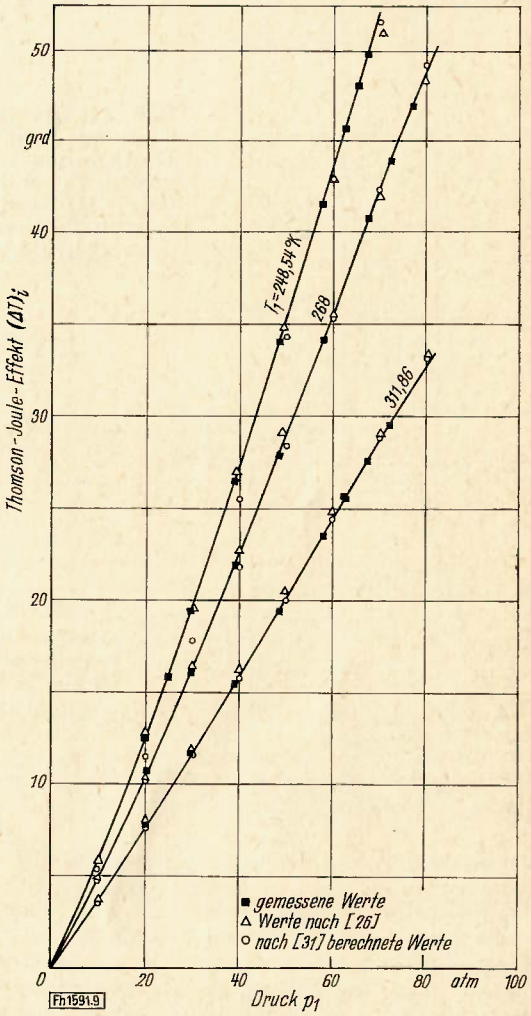


Bild 9. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ des Methans vom Druck p_1 und von der absoluten Temperatur T_1 vor der Drosselstelle.

[5]) Die Versuchsgase Wasserstoff, Methan und Äthylen wurden freundlicherweise von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Höllriegelskreuth, zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. *W. Baldus* sei an dieser Stelle für die Beschaffung der Versuchsgase und sein Interesse am Fortgang der Untersuchung gedankt.

Tafel 7. Vergleich gemessener und berechneter Werte des Thomson-Joule-Effekts von Methan für Druckstufen von 10 atm.

absolute Temperatur vor der Drosselstelle	T_1 = 311,86 °K			T_1 = 268 °K			T_1 = 248,54 °K		
Druck vor der Drosselstelle p_1 atm	gemessener Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,gem}$ grd	berechneter Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,ber}$ grd	relative Abweichung nach Gl. (22) ε_{rel} %	gemessener Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,gem}$ grd	berechneter Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,ber}$ grd	relative Abweichung nach Gl. (22) ε_{rel} %	gemessener Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,gem}$ grd	berechneter Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i\,ber}$ grd	relative Abweichung nach Gl. (22) ε_{rel} %
20	7,70	7,66	0,52	10,62	10,60	0,19	12,50	12,60	−0,79
30	11,73	11,83	−0,85	16,51	16,45	0,36	19,75	19,65	0,51
40	15,89	16,05	−1,00	22,60	22,63	−0,13	27,38	27,20	0,66
50	20,08	20,32	−1,18	28,94	28,82	0,42	35,32	34,90	1,20
60	24,35	24,80	−1,81	35,49	35,34	0,43	43,47	42,88	1,38
70	28,60	28,98	−1,31	42,28	41,90	0,91	51,90	51,29	1,19
80	32,88	33,19	−0,93	48,98	48,40	1,20	60,35	60,00	0,58

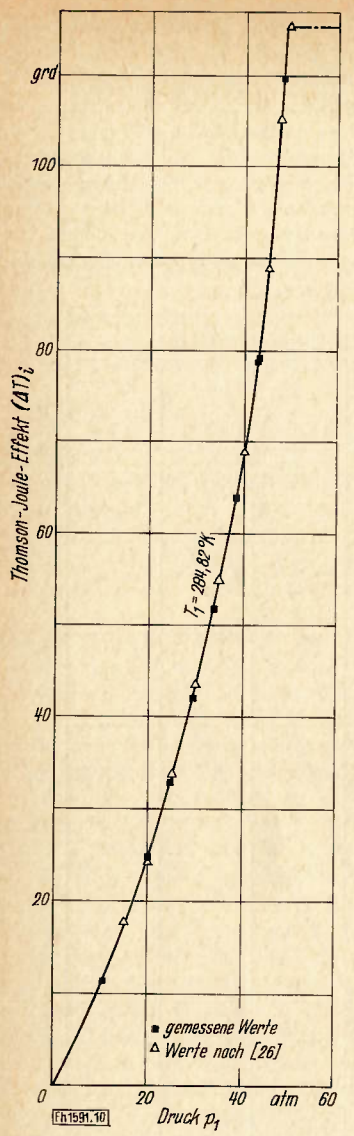


Bild 10 (links). Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ des Äthylens vom Druck p_1 bei der absoluten Temperatur T_1 = 284,82 °K.

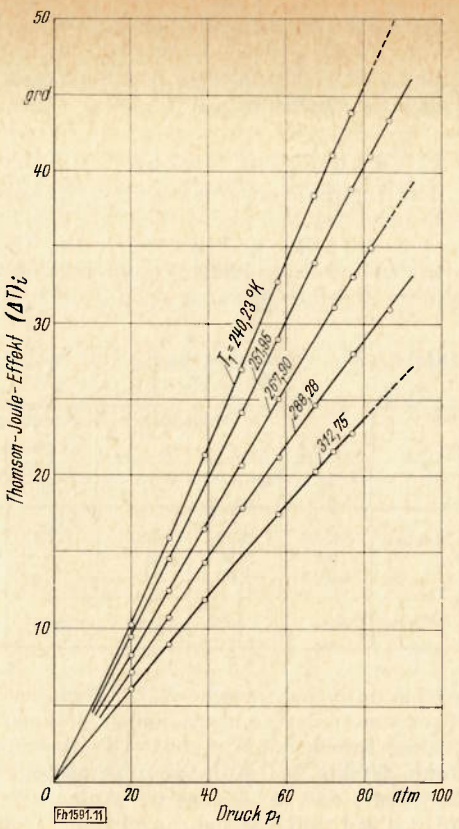


Bild 11 (rechts). Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ vom Druck p_1 und von der absoluten Temperatur T_1 vor der Drosselstelle für ein CH_4 — H_2-Gemisch mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt von $x = 14{,}70\,\% = 0{,}147$ kmol/kmol.

Zu Bild 13a und b (rechts):

a) Isothermen für 48,15% Wasserstoffgehalt, b) Isothermen für 61,10% Wasserstoffgehalt

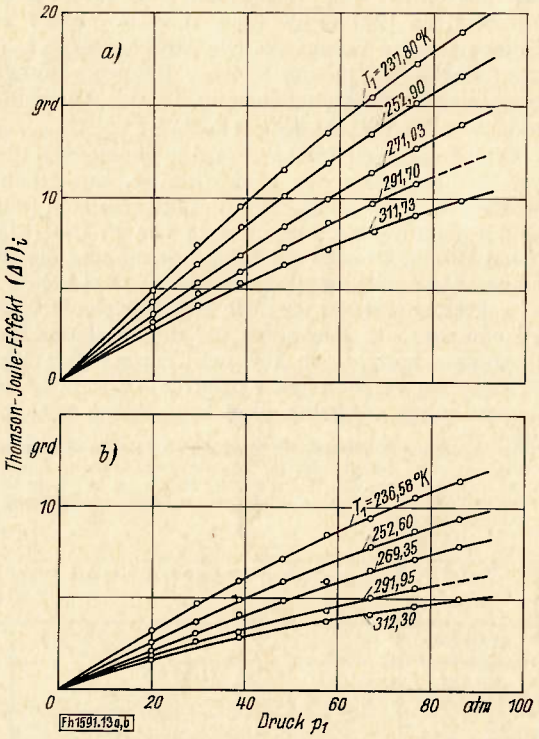


Bild 13a und b. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ vom Druck p_1 und von der absoluten Temperatur T_1 vor der Drosselstelle für zwei CH_4 — H_2-Gemische mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt von $x = 48{,}15\,\% = 0{,}4815$ kmol/kmol bzw. von $x = 61{,}10\,\% = 0{,}611$ kmol/kmol.

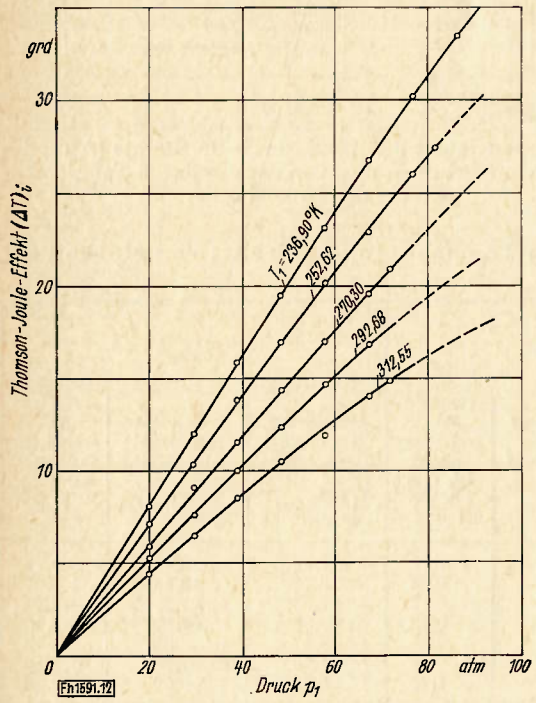


Bild 12. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ vom Druck p_1 und von der absoluten Temperatur T_1 vor der Drosselstelle für ein CH_4 — H_2-Gemisch mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt von $x = 28{,}80\,\% = 0{,}288$ kmol/kmol.

Einfluß auf den Thomson-Joule-Effekt des Hauptgases ausüben, die eine niedrigere kritische Temperatur als die Hauptkomponente haben. Die wichtigsten Verunreinigungen in dem verwendeten Methan sind Äthylen und Äthan. Die kritischen Temperaturen des Äthylens mit 282,4 °K und des Äthans mit 305,5 °K liegen aber wesentlich höher als die des Methans von 191,1 °K, so daß man das zur Verfügung stehende Methan ohne Nachreinigung für die Versuche benutzen konnte.

Der Äthangehalt des Äthylens war verhältnismäßig klein und dürfte keinen merkbaren Einfluß auf den Thomson-Joule-Effekt des Hauptgases haben. Bild 10 zeigt die Isotherme des Thomson-Joule-Effekts von Äthylen für eine Anfangstemperatur $T_1 = 284{,}82$ °K. Hier sind wieder sowohl die gemessenen wie auch die aus einem $i, \lg p$-Diagramm in [26] ermittelten Werte eingezeichnet. Sie stimmen recht gut überein.

Es sei noch bemerkt, daß der Thomson-Joule-Effekt bei der 284,82-°K-Isotherme des Äthylens mit zunehmendem Anfangsdruck einem Höchstwert zustrebt, der bei einem Druck $p_1 = 49{,}40$ atm erreicht wird. Nach dem Überschreiten dieses Drucks bleibt der Thomson-Joule-Effekt konstant, weil dann nach der Drosselung Naßdampf entstanden ist.

4.3 Meßergebnisse

4.31 Methan-Wasserstoff-Gemische

Bild 11 bis 13a und b geben die gemessenen Isothermen des Thomson-Joule-Effekts für vier verschiedene Methan-Wasserstoff-Gemische wieder. Demzufolge nimmt der Thomson-Joule-Effekt grundsätzlich mit steigendem Anfangsdruck p_1 und abnehmender Anfangstemperatur T_1 zu. Bei kleinen H_2-Gehalten verlaufen die Isothermen nahezu linear. Tatsächlich streben sie jedoch einem Maximum zu, das aber erst bei einem ziemlich hohen Druck p_1 erreicht wird. In dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich ist dieses Verhalten indes kaum zu erkennen.

Nach dem Überschreiten des Maximums einer jeden Isotherme nimmt der Thomson-Joule-Effekt mit steigendem Druck p_1 wieder ab. Das Maximum entspricht einem Punkt der Inversionskurve des differentiellen Thomson-Joule-Effekts. Bei den Versuchen wurden diese Maxima nie erreicht, weil man die Messungen nicht bis zu den hierfür nötigen hohen Drücken p_1 erstrecken konnte. Die Isothermen des reinen Methans gelangen in dem untersuchten Temperaturbereich auf ihr Maximum erst bei Anfangsdrücken, die in der Größenordnung von 370 bis 470 atm liegen. Der Zusatz von Wasserstoff zum Methan bewirkt, daß sich das Maximum bei hohem H_2-Gehalt des Gemisches nach niedrigeren Drücken p_1 hin verschiebt. Man erkennt dies aus Bild 13b, das die Isothermen eines 61,10 % H_2 enthaltenden Gemisches wiedergibt.

Die Isothermen des reinen Methans (vgl. Bild 9) steigen bei mäßigen Anfangsdrücken zunächst zunehmend rascher an. Bei weiterer Erhöhung dieses Drucks erreichen die Isothermen einen Wendepunkt, hinter dem die Steigung wieder abnimmt. Das gleiche Verhalten ist auch noch bei den Isothermen des 14,70 % H_2 enthaltenden Gemisches zu erkennen (vgl. Bild 11). Mit zunehmendem H_2-Gehalt und steigender Anfangstemperatur verschwindet jedoch der Wendepunkt. Der Verlauf dieser Isothermen gleicht dann dem der Wasserstoff-Isothermen [21; 22], deren Steigung stetig mit dem Druck p_1 abnimmt.

Wie aus Bild 11 bis 13a und b hervorgeht, streuen die Meßpunkte nur wenig um die ausgleichenden Kurven; die Abweichung liegt im Mittel unter $\pm 0{,}15$ grd. Dies kann als Bestätigung dafür gelten, daß die in Abschnitt 3.1 erwähnten Voraussetzungen und Korrekturen zutreffen. Bei einigen Isothermen waren Messungen bis zum Enddruck von $p_1 = 90$ atm nicht möglich, weil der Gasvorrat hierfür nicht ausreichte. Der weitere Verlauf dieser Isothermen wurde daher über die Meßwerte hinaus extrapoliert und in den Diagrammen gestrichelt eingezeichnet.

Aus den Isothermen konnten nun die Werte des Thomson-Joule-Effekts für gegebene Anfangsdrücke entnommen und damit die Isobaren gezeichnet werden. Ein solches Diagramm für ein 14,70 % H_2 enthaltendes Gemisch zeigt Bild 14 als Beispiel. Der stetige Verlauf der Isobaren spricht dafür, daß die Isothermen auch untereinander gut ausgeglichen sind. Für die anderen H_2-Teilchenmengengehalte des Gemisches erhält man ähnliche Isobaren, die mit zunehmendem H_2-Gehalt einen kleineren Thomson-Joule-Effekt ergeben und eine kleinere Steigung aufweisen.

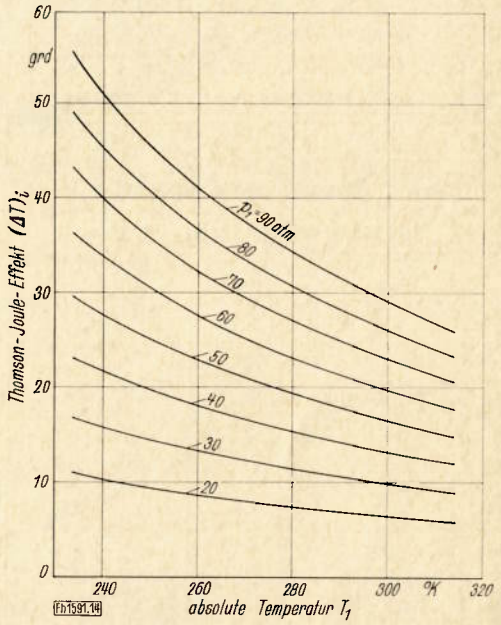


Bild 14. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ von der absoluten Temperatur T_1 vor der Drosselstelle bei verschiedenen Anfangsdrücken p_1 für ein $CH_4 - H_2$-Gemisch mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt von $x = 14{,}70\,\% = 0{,}147$ kmol/kmol.

Die Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x des Gemisches geht aus Bild 15 bis 19a bis c hervor. Hierbei wurden die Werte des Thomson-Joule-Effekts für die untersuchten vier Konzentrationen aus einer Isobare für jeweils gleiche Anfangstemperaturen entnommen. Jedes Diagramm gilt also für einen bestimmten Anfangsdruck p_1 und für Anfangstemperaturen T_1 im Bereich von 235 bis 312 °K. Die Werte des Thomson-Joule-Effekts für reines Methan und für reinen Wasserstoff wurden mit Hilfe des $i, \lg p$-Diagramms von *W. H. Keesom* und Mitarbeitern [26] bzw. der Tafeln des National Bureau of Standards [30] berechnet.

Aus diesen Diagrammen ist zu entnehmen, daß der Thomson-Joule-Effekt mit zunehmendem H_2-Gehalt zunächst rasch abnimmt; die Kurven verlaufen jedoch um so flacher, je höher der Gehalt an Wasserstoff wird. Hieraus läßt sich ersehen, daß der Zusatz einer kleinen Menge Wasserstoff zum Methan einen größeren Einfluß auf den Thomson-Joule-Effekt des Gemisches ausübt, als es ein gleich großer Zusatz von Methan zum Wasserstoff tun würde. Auf Grund dieser Erkenntnis wurden die Messungen hauptsächlich bei kleinen und mittleren H_2-Gehalten vorgenommen.

Die untersuchten vier H_2-Teilchenmengengehalte reichten dazu aus, den Verlauf der Kurven in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt zufriedenstellend zu bestimmen. Ferner läßt sich an Hand von Bild 15 bis 19a bis c deutlich feststellen, daß die Werte des Thomson-Joule-Effekts bei dem untersuchten Gemisch weit unterhalb der Geraden

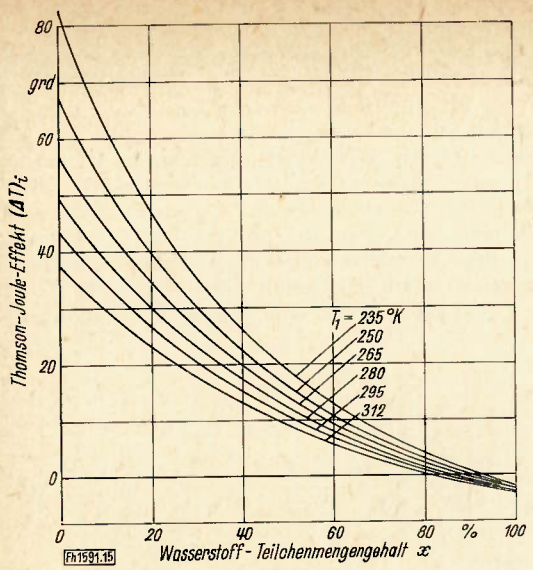


Bild 15. Isothermen für $p_1 = 90$ atm.

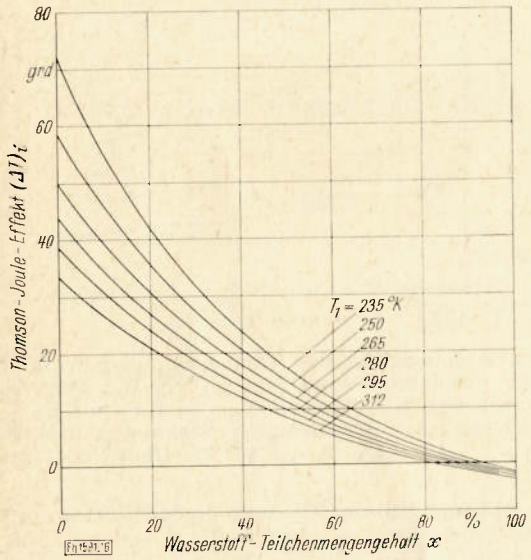


Bild 16. Isothermen für $p_1 = 80$ atm.

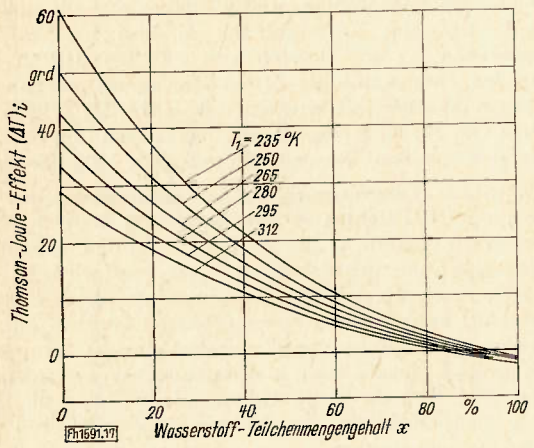


Bild 17. Isothermen für $p_1 = 70$ atm.

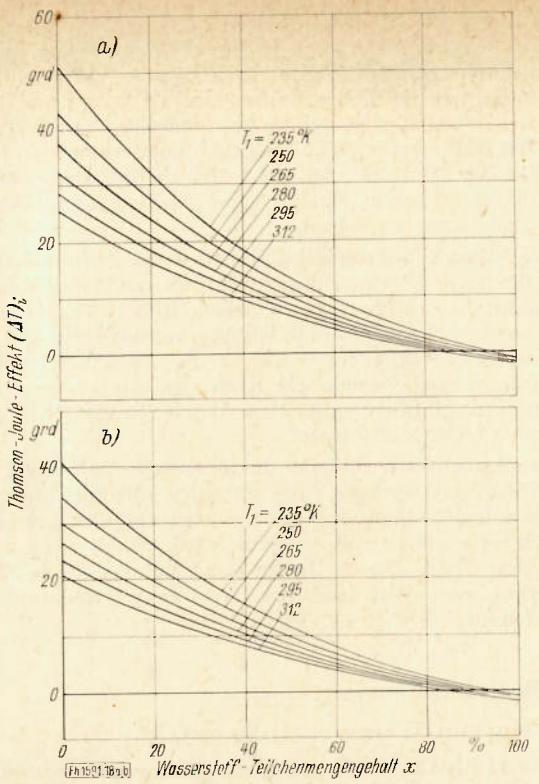


Bild 18a und b. Isothermen für $p_1 = 60$ und 50 atm.
a) Anfangsdruck $p_1 = 60$ atm, b) Anfangsdruck $p_1 = 50$ atm

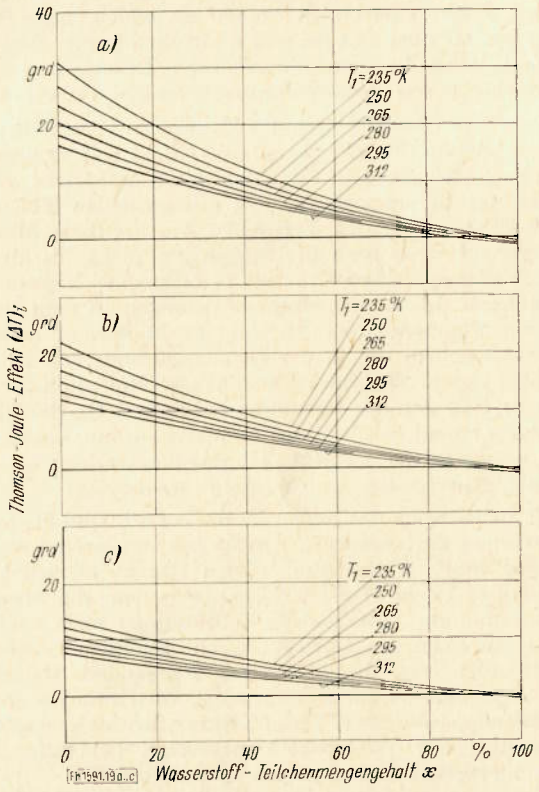


Bild 19a bis c. Isothermen für $p_1 = 40$, 30 und 20 atm.
a) Anfangsdruck $p_1 = 40$ atm, b) Anfangsdruck $p_1 = 30$ atm, c) Anfangsdruck $p_1 = 20$ atm

Bild 15 bis 19a bis c. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ verschiedener CH_4 — H_2-Gemische vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x bei verschiedenen absoluten Temperaturen T_1 und verschiedenen Drücken p_1 vor der Drosselstelle.

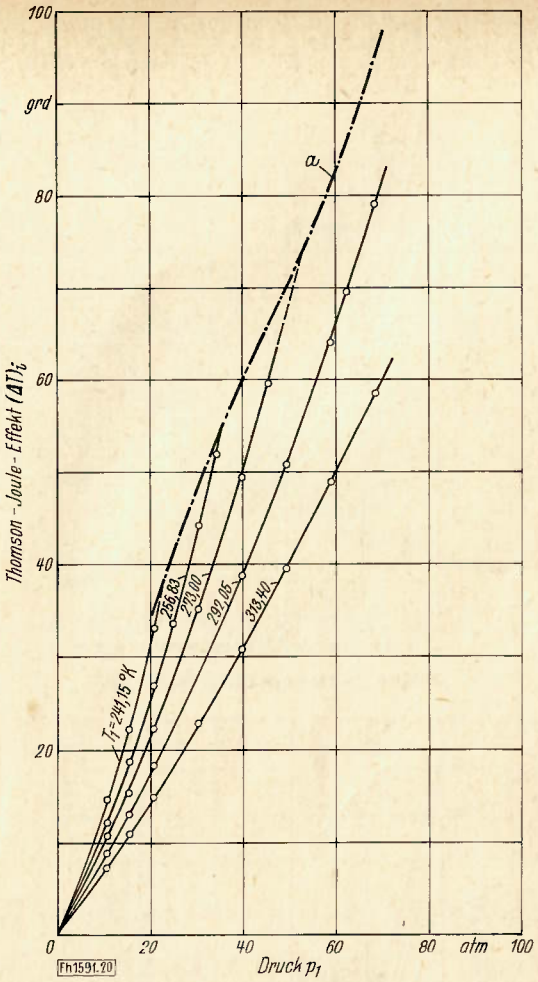


Bild 20. Isothermen für einen H_2-Teilchenmengengehalt von x = 14,55% = 0,1455 kmol/kmol.

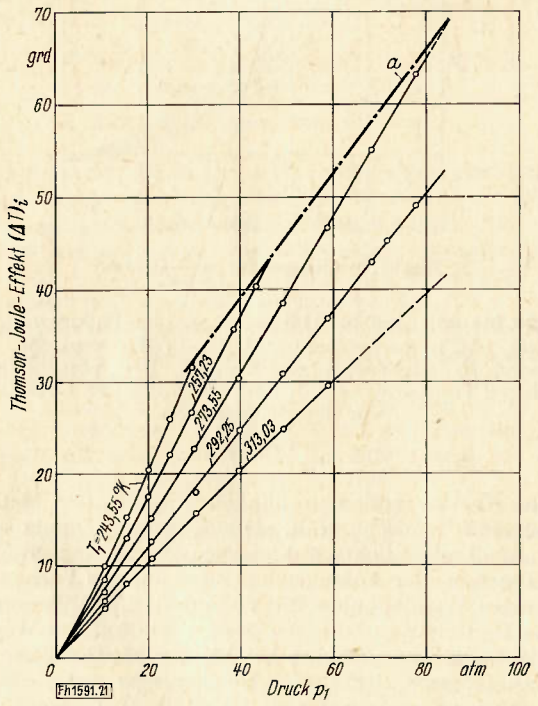


Bild 21. Isothermen für einen H_2-Teilchenmengengehalt von x = 27,70% = 0,277 kmol/kmol.

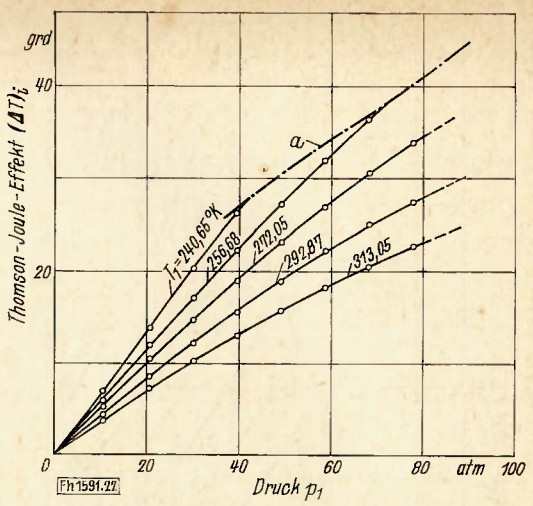


Bild 22. Isothermen für einen H_2-Teilchenmengengehalt von x = 44,15% = 0,4415 kmol/kmol.

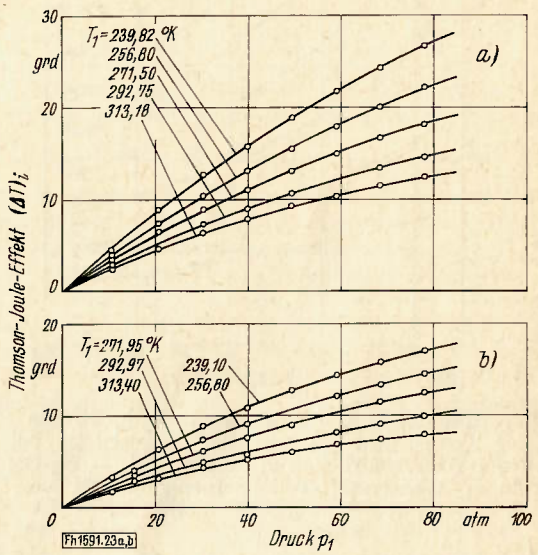


Bild 23a und b. Isothermen für einen H_2-Teilchenmengengehalt von x = 56,50% = 0,565 kmol/kmol bzw. x = 64,05% = 0,6405 kmol/kmol.

a) Verlauf für 56,50% Wasserstoffgehalt, b) Verlauf für 64,05% Wasserstoffgehalt

Bild 20 bis 23a und b. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ verschiedener C_2H_4 — H_2-Gemische vom Druck p_1 und von der absoluten Temperatur T_1 vor der Drosselstelle bei verschiedenen Wasserstoff-Teilchenmengengehalten x.

a Taulinie

liegen, die die Thomson-Joule-Effekte der reinen Komponenten verbindet. Daher kann man eine Linearkombination des Thomson-Joule-Effekts der reinen Komponenten selbst auch dann nicht anwenden, wenn der Thomson-Joule-Effekt eines CH_4—H_2-Gemisches nur in erster Näherung berechnet werden soll. Die große Abweichung der Kurven von der Geraden beruht vermutlich darin, daß die kritischen Temperaturen des Methans mit 191,1 °K und die des Wasserstoffs mit 33,3 °K sehr weit auseinanderliegen.

4.32 Äthylen-Wasserstoff-Gemische

Bild 20 bis 23a und b zeigen die gemessenen Isothermen des Thomson-Joule-Effekts der Äthylen-Wasserstoff-Gemische. Ferner geben Bild 24 die Isobaren für ein 14,55% H_2 enthaltendes Gemisch sowie Bild 25 bis 30a und b die Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts vom Wasserstoffgehalt wieder.

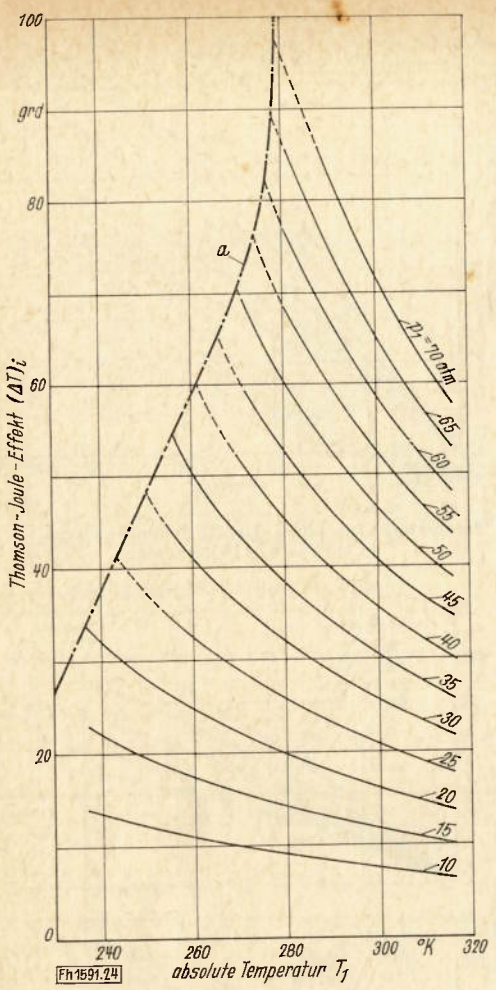


Bild 24. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ von der Temperatur T_1 vor der Drosselstelle bei verschiedenen Anfangsdrücken p_1 für ein C_2H_4 — H_2-Gemisch mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt von x = 14,55 % = 0,1455 kmol/kmol.

a Taulinie

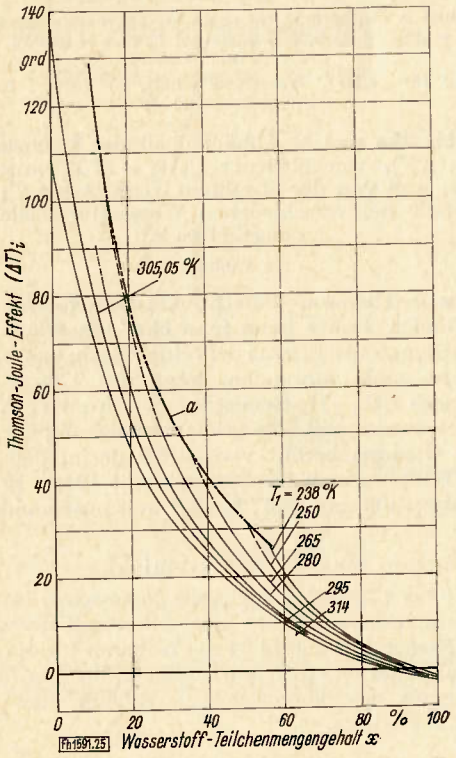


Bild 25 (links). Isothermen für p_1 = 70 atm.

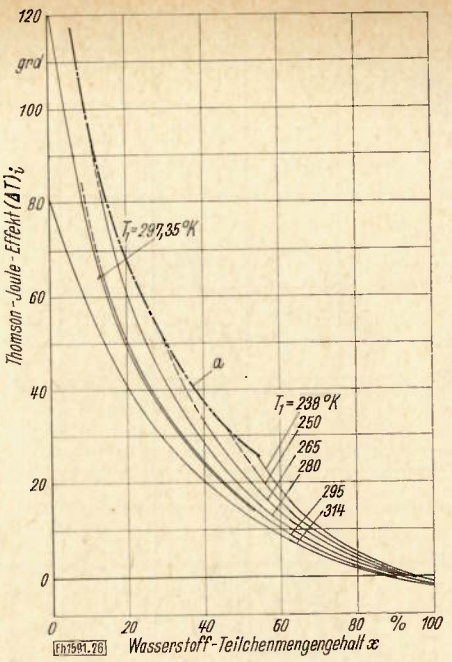


Bild 26. Isothermen für p_1 = 60 atm.

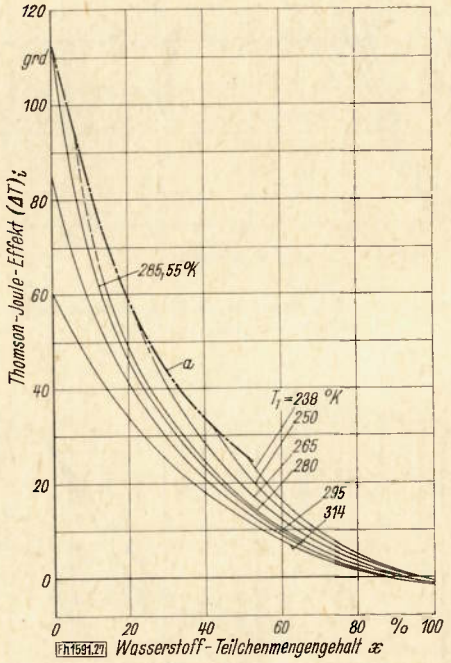


Bild 27. Isothermen für p_1 = 50 atm.

Bild 25 bis 30 a und b. Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ verschiedener C_2H_4 — H_2-Gemische vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x bei verschiedenen absoluten Temperaturen T_1 und verschiedenen Drücken p_1 vor der Drosselstelle.

a Taulinie

Alle Kurven verlaufen ähnlich wie die der Methan-Wasserstoff-Gemische, d. h. sie weisen eine Zunahme des Thomson-Joule-Effekts mit steigendem Anfangsdruck p_1 und abnehmender Anfangstemperatur T_1, das Vorhandensein eines Wendepunkts im Verlauf der Isothermen für kleine H_2-Gehalte und einen großen Einfluß des Wasserstoffzusatzes zum Äthylen bei kleinen H_2-Gehalten auf. Die Diagramme der C_2H_4—H_2-Gemische unterscheiden sich nur insofern von denen der CH_4—H_2-Gemische, als erstere bei gleichem Druck p_1 und gleicher Temperatur T_1 einen erheblich größeren Thomson-Joule-Effekt ergeben.

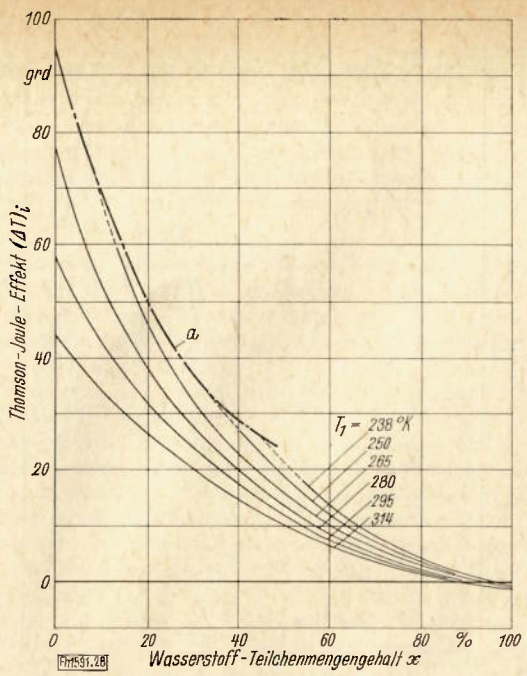


Bild 28. Isothermen für $p_1 = 40$ atm.

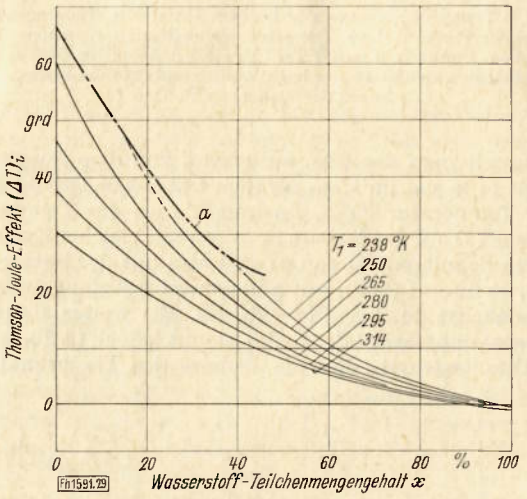


Bild 29. Isothermen für $p_1 = 30$ atm.

Damit man den Einfluß des H_2-Gehalts gut wiedergeben konnte, wurden Messungen bei fünf Werten des H_2-Teilchenmengengehalts an Stelle von vier wie beim CH_4-H_2-Gemisch vorgenommen. Die Werte des Thomson-Joule-Effekts für reines Äthylen und für reinen Wasserstoff sind wieder nach [26] bzw. [30] berechnet worden.

Die kritische Temperatur des Äthylens liegt mit 282,4 °K höher als die des Methans mit 191,1 °K, so daß auch der Unterschied zwischen den kritischen Temperaturen der Komponenten der $C_2H_4-H_2$-Gemische größer als bei den CH_4-H_2-Gemischen ist. Entsprechend der Überlegung in Abschnitt 4.31 sollte daher auch die Abweichung der über dem H_2-Gehalt aufgetragenen Kurven des $C_2H_4-H_2$-Gemisches von der Verbindungsgeraden der Thomson-Joule-Effekte der reinen Komponenten größer sein, als es bei den CH_4-H_2-Gemischen der Fall war. Dies trifft, wie ein Vergleich der Kurven der beiden Gemische (vgl. Bild 15 bis 19a bis c sowie Bild 25 bis 30a und b) zeigt, tatsächlich zu.

Wie schon in Abschnitt 1 erwähnt wurde, erreicht das $C_2H_4-H_2$-Gemisch je nach dem H_2-Gehalt in dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich das Zweiphasengebiet. Die Messungen konnte man deshalb nur bis zu

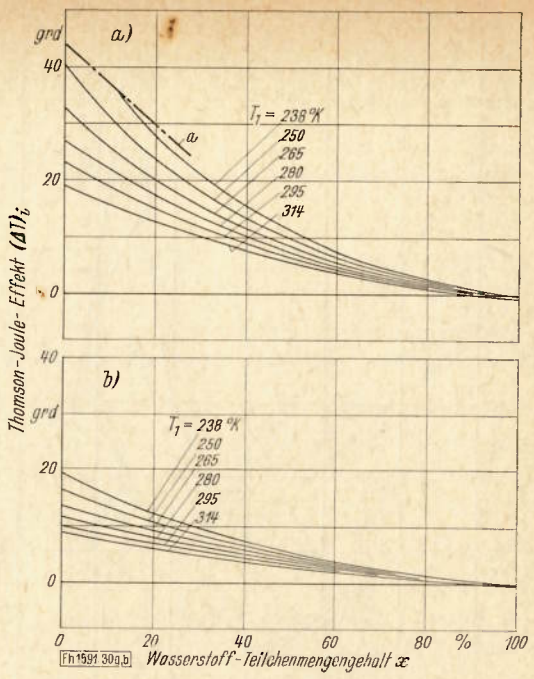


Bild 30a und b. Isothermen für $p_1 = 20$ und 10 atm.
a) Anfangsdruck $p_1 = 20$ atm, b) Anfangsdruck $p_1 = 10$ atm

solchen Drücken p_1 und Temperaturen T_1 vornehmen, die einem auf der Taulinie liegenden Zustand des $C_2H_4-H_2$-Gemisches vor der Drosselung entsprechen. Die Taulinie wurde nach einem Druck–Temperatur-Diagramm von *R. B. Williams* und *D. L. Katz* [32] ermittelt. Dieses Diagramm enthält leider nur die Taulinien für H_2-Teilchenmengengehalte von 30, 50 und 70 %, doch gelang es, die Taulinien mit Hilfe der ebenfalls angegebenen Werte der Gleichgewichtskonstanten für H_2-Teilchenmengengehalte von 14,55, 27,70 und 44,15 % zu zeichnen. Bild 31 zeigt das ergänzte Druck-Temperatur-Diagramm des Äthylen-Wasserstoff-Systems. Bild 31 enthält auch die Dampfdruckkurve des reinen Äthylens sowie die Hüllkurve der kritischen Punkte des Äthylen-Wasserstoff-Systems. Den Taulinien für die entsprechenden H_2-Gehalte wurden Wertepaare des Drucks und der Temperatur entnommen und in die zugehörigen $(\Delta T)_i, p_1$- und $(\Delta T)_i, T_1$-Diagramme eingetragen. Die auf diese Weise erhaltenen Taulinien werden durch eine bestimmte Isotherme bzw. Isobare des Thomson-Joule-Effekts tangential berührt. Dies ist in Bild 20, 21 und 24 zu erkennen. Die Werte dieser zusammengehörigen Isobaren und Isothermen ergeben jeweils einen Punkt auf der Hüllkurve im Druck–Temperatur-Diagramm des Äthylen-Wasserstoff-Systems. Sie entsprechen somit dem kritischen Punkt des Gemisches von bestimmtem H_2-Gehalt.

Um den Verlauf der Taulinie in Bild 25 bis 30a und b zu verstehen, kommt man mit dem in Bild 31 gezeigten Ausschnitt nicht aus. Hierfür ist das vollständige Druck–Temperatur-Diagramm eines Zweikomponenten-Systems nötig, wie es Bild 32 zeigt. Hierin bedeutet die Kurve a die Dampfdruckkurve der leichter siedenden Komponente. Die Hüllkurve der kritischen Punkte beginnt am kritischen Punkt A dieser Komponente und steigt zunächst mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximum. Danach fällt die Hüllkurve wieder und endet schließlich im kritischen Punkt B der Dampfdruckkurve b der schwerer siedenden Komponente. Die Auftragung in Bild 32 wurde so gewählt, daß die kritischen Punkte der Dampfdruckkurven a und b etwa so wie bei Wasserstoff und Äthylen liegen. Die einer Schleife ähnlichen Kurven innerhalb der Hüllkurve stellen die Taulinien bzw. die Siedelinien jeweils eines Gemisches von bestimmtem H_2-Gehalt dar.

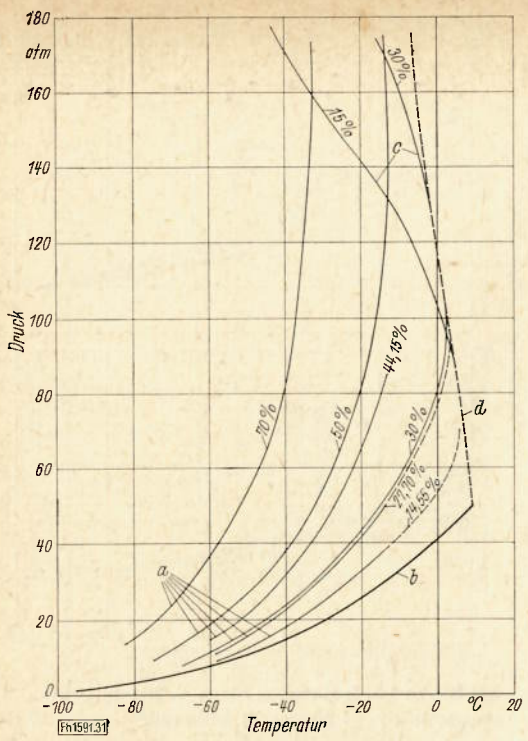


Bild 31. Druck-Temperatur-Diagramm der $C_2H_4 - H_2$-Gemische.

a Taulinien für verschiedene Werte des H_2-Teilchenmengengehalts, b Dampfdruckkurve des reinen Äthylens, c Siedelinien für verschiedene Werte des H_2-Teilchenmengengehalts, d Hüllkurve der kritischen Punkte

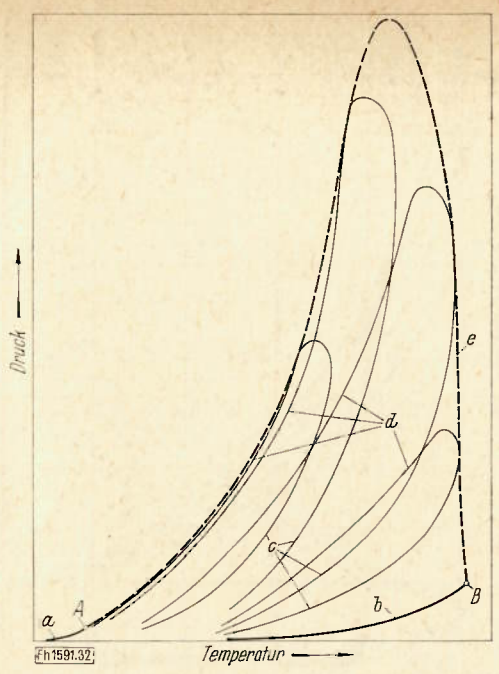


Bild 32. Druck-Temperatur-Diagramm eines binären Gemischsystems mit Kurven konstanten Gehalts einer Komponente.

a und b Dampfdruckkurve der leichter siedenden Komponente mit kritischem Punkt A bzw. der schwerer siedenden Komponente mit kritischem Punkt B, c und d Tau- bzw. Siedelinien für Gemische mit verschiedenem Gehalt an der leichter siedenden Komponente, e Hüllkurve der kritischen Punkte

Die Taulinien in den Diagrammen für den Thomson-Joule-Effekt in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x sind nicht endlos, sondern werden durch die Hüllkurve der kritischen Punkte begrenzt. Für Anfangsdrücke $p_1 > 50$ atm, d. h. für Drücke, die den kritischen Druck des Äthylens übersteigen, schneidet eine Linie konstanten Drucks die Hüllkurve in zwei Punkten. Diese Schnittpunkte geben die kritischen Punkte zweier Gemische mit verschiedenem H_2-Gehalt an, die die Endpunkte der Taulinien festlegen. Aus Bild 31 läßt sich ersehen, daß die Taulinie für kleine H_2-Gehalte in dem untersuchten Druckbereich bei Temperaturen von etwa 7 bis 9 °C endet, während der Endpunkt für hohe H_2-Gehalte bei sehr viel tieferen Temperaturen, d. h. außerhalb des Meßbereichs liegt. Infolgedessen konnte in Bild 25 und 26 nur der Endpunkt der Taulinie für kleine H_2-Gehalte bestimmt werden. Für Anfangsdrücke $p_1 \leqq 50$ atm schneidet eine Linie konstanten Drucks nicht mehr die Hüllkurve, sondern die Dampfdruckkurve des Äthylens. Damit endet die Taulinie in Bild 27 bis 30a erst bei einem Wasserstoffgehalt null, was dem Fall des reinen Äthylens entspricht. Im Diagramm für $p_1 = 10$ atm (Bild 30b) ließ sich die Taulinie nicht mehr einzeichnen, weil die zugehörigen Temperaturen auf der Dampfdruckkurve des Äthylens tiefer als die niedrigste Versuchstemperatur von — 35 °C liegen.

Zum Verständnis der als Parameter in den Diagrammen für den Thomson-Joule-Effekt in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x eingezeichneten Kurven konstanter Anfangstemperatur kann ein i, T-Diagramm dienen. Bild 33 gibt ein solches Diagramm mit dem kennzeichnenden Verlauf der Isobaren wieder. Daraus ergibt sich der Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ als der Abstand zwischen der Isobare für einen beliebigen Anfangsdruck $p_1 > 1$ atm und der Isobare für den Atmosphärendruck bei konstanter Enthalpie. Die Gerade BD bedeutet eine Isenthalpe, die die gleiche Enthalpie wie der gesättigte Stoff bei 1 atm hat. Diese Isenthalpe schneidet die Taulinie im Punkt C.

Drosselt man das Gas, ausgehend von dem konstanten Druck $p_1 > p_{kr}$ (mit p_{kr} als dem kritischen Druck) sowie einer Temperatur $T_1 > T_D$ (mit T_D als der Temperatur im Punkt D auf der Isobare $p_1 > p_{kr}$ mit gleicher Enthalpie wie am Schnittpunkt von $p_1 = 1$ atm mit der Sättigungslinie), so nimmt $(\Delta T)_i$ mit abnehmender Anfangstemperatur zunächst zu, bis $T_1 = T_D$ ist. Bei weiter sinkender Anfangstemperatur ($T_1 < T_D$) nimmt jedoch $(\Delta T)_i$ wieder ab. Dies bedeutet, daß die Isobare des Thomson-Joule-

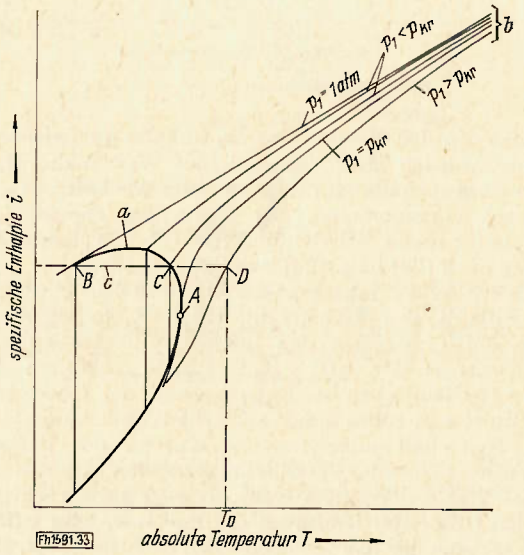


Bild 33. Verlauf der Isobaren im Enthalpie-Temperatur-Diagramm.

a Sättigungslinie mit kritischem Punkt A, b Isobaren gleichen Anfangsdrucks p_1, c Isenthalpe durch den Schnittpunkt B von a mit der Isobare für $p_1 = 1$ atm, C und D Schnittpunkt von c mit einer Isobare für $p_1 < p_{kr}$ bzw. für $p_1 > p_{kr}$ (mit p_{kr} als dem kritischen Druck), T_D zum Punkt D gehörige Temperatur

Effekts im $(\Delta T)_i$, T_1-Diagramm ein Maximum aufweist, in dem die Isobare abknickt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß dieses Maximum keinesfalls einem Punkt der Inversionskurve des differentiellen Thomson-Joule-Effekts entspricht. Drosselt man dagegen bei konstanten Anfangsdrücken $p_1 \leqq p_{kr}$, so haben die Isobaren des Thomson-Joule-Effekts kein Maximum mehr. Sie nehmen vielmehr mit abnehmender Temperatur stetig zu, bis die Taulinie erreicht wird.

Gemäß der vorstehenden Erläuterung sind in Bild 25 bis 27 links die Anfangstemperaturen angegeben worden, bei denen das reine Äthylen während der Drosselung vom Druck p_1 aus ein Maximum $(\Delta T)_i$ liefert. Die Kurven konstanter Anfangstemperatur, die unterhalb dieser Grenzkurven liegen, erstrecken sich stetig ansteigend bis zur Ordinatenachse. Dagegen verlaufen sie oberhalb dieser Grenzkurve im Bereich kleiner H_2-Gehalte nicht mehr stetig ansteigend. Diese Kurven sind in Bild 25 und 26 nur bis zu solchen H_2-Gehalten ausgezogen worden, deren Thomson-Joule-Effekt noch im Meßbereich lag. Die Kurven würden mit weiterer Abnahme des H_2-Gehalts ein Maximum erreichen und nach Überschreiten dieses Maximums wieder abfallen. Bild 28 bis 30a und b weisen keine solchen Grenzwerte auf, weil der Thomson-Joule-Effekt des reinen Äthylens bei Drücken $p_1 \leqq 42{,}70$ atm stetig bis zur Taulinie zunimmt, ohne daß ein Maximum auftritt. Der Druck 42,70 atm entspricht dabei dem Druck des Äthylens im Punkt C von Bild 33.

4.4 Darstellung der Meßergebnisse in einem Arbeitsdiagramm

Für die Berechnung und die Bemessung von Gasverflüssigungs- und Gaszerlegungsapparaten muß man den Abkühlungseffekt des Gases in den Drosselventilen kennen. Wenn es sich um die Verflüssigung eines reinen Gases handelt, so kann der Abkühlungseffekt (auch Thomson-Joule-Effekt genannt) aus den $(\Delta T)_i$, p_1- oder den $(\Delta T)_i$, T_1-Diagrammen entnommen werden. Solche Diagramme wurden für das CH_4-H_2-Gemisch in Bild 11 bis 14 sowie für das $C_2H_4-H_2$-Gemisch in Bild 20 bis 24 jeweils für bestimmte H_2-Teilchenmengengehalte aufgestellt. Für die Gaszerlegung reicht diese Darstellung nicht aus, weil das gedrosselte Gemisch H_2-Gehalte aufweisen kann, denen die ermittelten $(\Delta T)_i$, p_1- oder $(\Delta T)_i$, T_1-Diagramme nicht entsprechen. Die Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts vom H_2-Teilchenmengengehalt x geben die $(\Delta T)_i$, x-Diagramme in Bild 15 bis 19a bis c sowie Bild 25 bis 30a und b wieder, jedoch gelten diese jeweils nur für einen bestimmten Anfangsdruck p_1. Um den Thomson-Joule-Effekt für beliebige Werte von x und p_1 ermitteln zu können, müssen also die Werte aus den $(\Delta T)_i$, p_1- oder $(\Delta T)_i$, T_1-Diagrammen ebenso wie aus den $(\Delta T)_i$, x-Diagrammen interpoliert werden. Es ist daher wünschenswert, die Diagramme so zu verknüpfen, daß man alle Veränderlichen in einem einzigen Diagramm zu erfassen vermag. Hierin müßte also der Thomson-Joule-Effekt in Abhängigkeit von dem Anfangsdruck p_1, der Anfangstemperatur T_1 und dem Teilchenmengengehalt x des Gemisches an Wasserstoff in der Form

$$(\Delta T)_i = f\,(p_1, T_1, x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (24)$$

erfaßt werden. Aus Bild 11 bis 13a und b für die CH_4-H_2-Gemische sowie aus Bild 20 bis 23a und b für die $C_2H_4-H_2$-Gemische läßt sich ersehen, daß angenähert $(\Delta T)_i$ dem Druck p_1 unmittelbar und der Temperatur T_1 umgekehrt proportional ist. Es liegt also nahe, den Quotienten p_1/T_1 als Abszissen-Veränderliche und den Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x als Parameter für die Auftragung des Thomson-Joule-Effekts zu verwenden. Hiermit müßte es gelingen, die Meßergebnisse für die untersuchten Gemische innerhalb des Bereichs der Messungen am besten durch

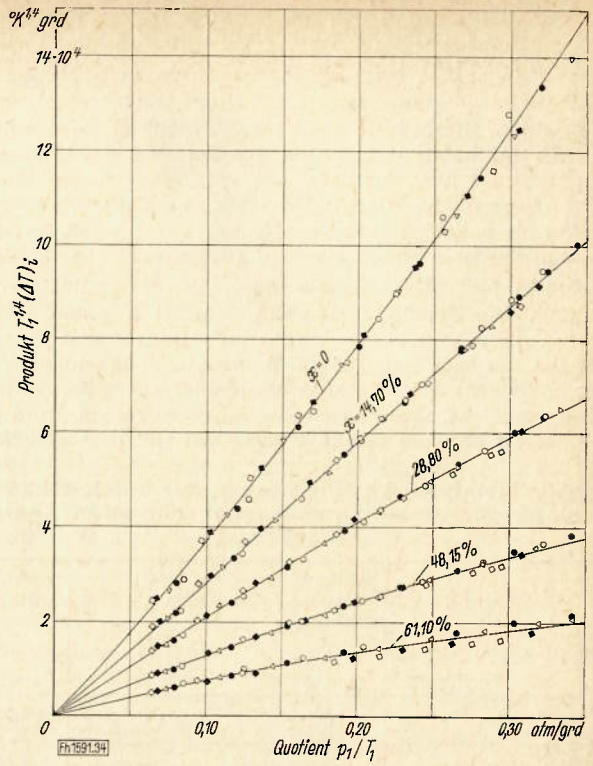


Bild 34. Graphische Darstellung der Meßergebnisse für CH_4 — H_2-Gemische nach Gl. (25) als Produkt $T_1^{1,4}(\Delta T)_i$ in Abhängigkeit vom Quotienten p_1/T_1 für verschiedene Werte des Wasserstoff-Teilchenmengengehalts x.

Die ausgezogenen Kurven sind Ausgleichskurven durch die einzelnen Meßpunkte (die verschiedenen Zeichen bedeuten verschiedene Werte des Drucks p_1 und der absoluten Temperatur T_1 vor der Drosselstelle); die Kurve für $x = 0$ gilt für das CH_4-Gas ohne H_2-Zusatz.

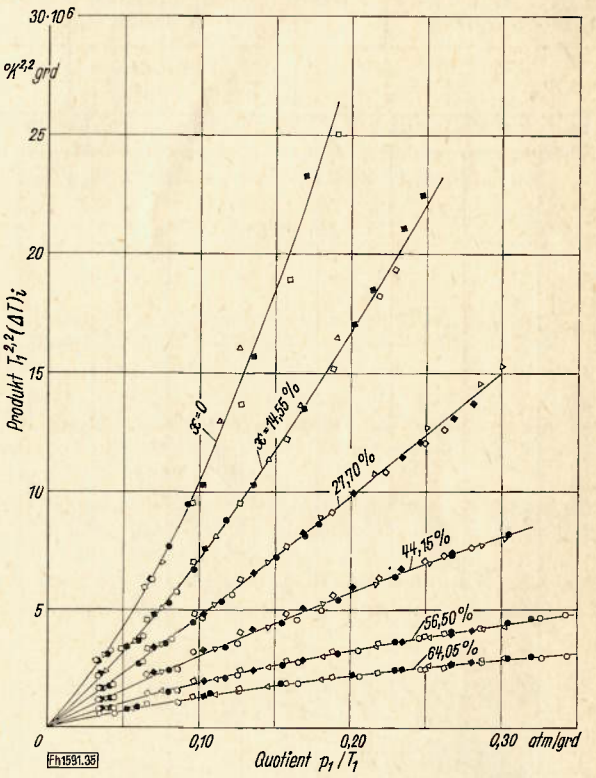


Bild 35. Graphische Darstellung der Meßergebnisse für C_2H_4 — H_2-Gemische nach Gl. (25) als Produkt $T_1^{2,2}(\Delta T)_i$ in Abhängigkeit vom Quotienten p_1/T_1 für verschiedene Werte des Wasserstoff-Teilchenmengengehalts x.

Erläuterungen wie bei Bild 34 mit Kurve $x = 0$ für das C_2H_4-Gas ohne H_2-Zusatz

die Gleichung

$$T_1^k (\Delta T)_i = f\left(\frac{p_1}{T_1}, x\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (25)$$

zu erfassen. Hierin bedeutet k eine Konstante, die von der Art des Gemisches abhängt und für das $CH_4 - H_2$-Gemisch den Wert 1,4 bzw. für das $C_2H_4 - H_2$-Gemisch den Wert 2,2 annimmt. Mit Gl. (25) läßt sich der Thomson-Joule-Effekt für beliebige Wasserstoffgehalte und beliebige Anfangszustände in einem einzigen Diagramm wiedergeben.

Bild 34 und 35 zeigen die graphische Darstellung von Gl. (25). Die Produkte $T_1^k (\Delta T)_i$ wurden aus den Meßwerten berechnet, über p_1/T_1 aufgetragen und durch Kurven ausgeglichen, die für konstante x-Werte gelten. Der Exponent k ist eine stoffabhängige Größe. Daher gelang es nicht, den ganzen Bereich vom reinen Kohlenwasserstoff bis zum reinen Wasserstoff mit dem gleichen

Tafel 8. Mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}$ der nach Gl. (23) berechneten und der gemessenen Thomson-Joule-Effekte.

Gas	mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}$ grd	Gas	mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}$ grd
CH_4	± 0,86	C_2H_4	± 2,03
$CH_4 - H_2$-Gemisch mit x = 14,70%	± 0,41	$C_2H_4 - H_2$-Gemisch mit x = 14,55%	± 1,07
$CH_4 - H_2$-Gemisch mit x = 28,80%	± 0,25	$C_2H_4 - H_2$-Gemisch mit x = 27,70%	± 0,77
$CH_4 - H_2$-Gemisch mit x = 48,15%	± 0,23	$C_2H_4 - H_2$-Gemisch mit x = 44,15%	± 0,61
$CH_4 - H_2$-Gemisch mit x = 61,10%	± 0,50	$C_2H_4 - H_2$-Gemisch mit x = 56,50%	± 0,35
—	—	$C_2H_4 - H_2$-Gemisch mit x = 64,05%	± 0,23

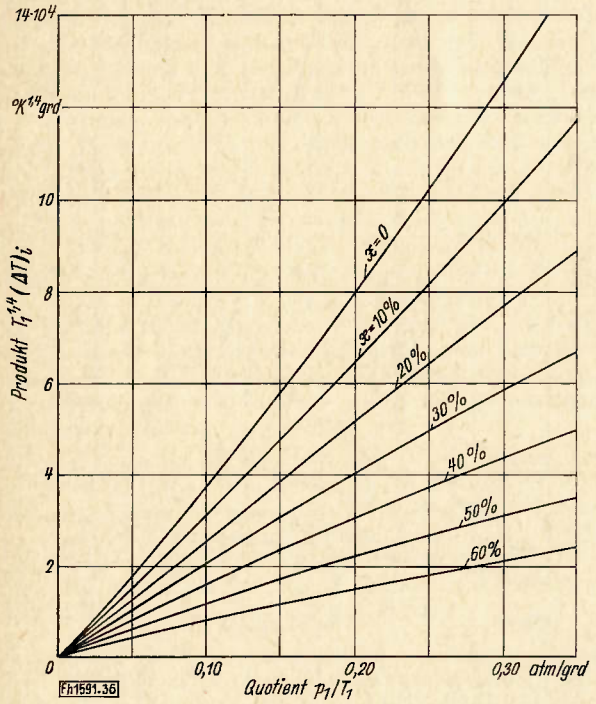


Bild 36. Arbeitsdiagramm zum Bestimmen des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ von $CH_4 - H_2$-Gemischen mit verschiedenem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x.

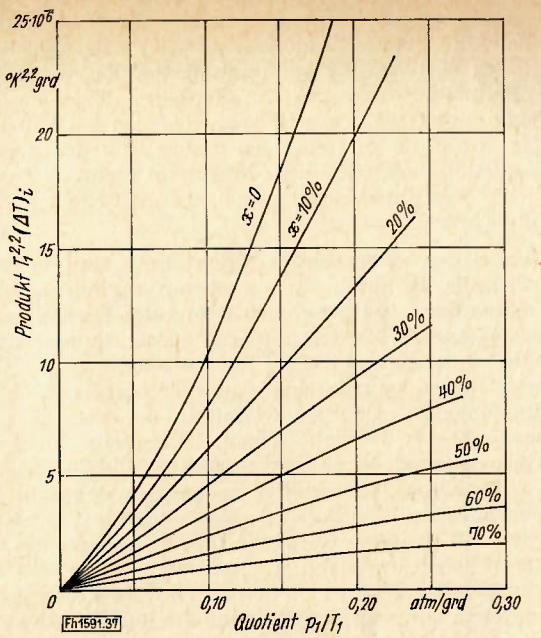


Bild 37. Arbeitsdiagramm zum Bestimmen des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ von $C_2H_4 - H_2$-Gemischen mit verschiedenem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x.

Exponenten k zu erfassen. Die k-Werte wurden daher so gewählt, daß sie vor allem die $(\Delta T)_i$-Werte für den reinen Kohlenwasserstoff und das Gemisch mit niedrigem H_2-Gehalt gut wiedergeben. Infolgedessen wurden die Diagramme nach oben hin auf H_2-Gehalte x = 60 bis 70 % beschränkt. Es sind nämlich für die Technik in dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich Gemische mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt von mehr als 60 bis 70 % von wenig Bedeutung, da der Absolutwert von $(\Delta T)_i$ dann sehr klein wird. Für reinen Wasserstoff nimmt $(\Delta T)_i$ sogar negative Werte an, da sich dieses Gas bei der Drosselung erwärmt. Die $T_1^k (\Delta T)_i$, f (p_1/T_1)-Kurve des Wasserstoffs (x = 100 %) würde also in Bild 34 und 35 unterhalb der Abszisse liegen. Daher wäre es denkbar, ein Gemisch mit einem solchen Wasserstoffgehalt herzustellen, daß die Temperatur dieses Gemisches während der Drosselung innerhalb eines bestimmten Druck- und Temperaturbereichs nahezu konstant bliebe. Ein derartiges Gemisch entspräche dann in seinen Eigenschaften einem idealen Gas.

Die mittels der Kurven konstanten H_2-Gehalts x (vgl. Bild 34 und 35) berechneten $(\Delta T)_i$-Werte wurden mit den gemessenen $(\Delta T)_i$-Werten verglichen. Die nach Gl. (23) bestimmte mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}$ dieser Werte untereinander geht aus Tafel 8 hervor. Für die $C_2H_4 - H_2$-Gemische ist die Abweichung $\bar{\varepsilon}$ mehr als doppelt so groß wie bei den $CH_4 - H_2$-Gemischen. Wenn man jedoch bedenkt, daß der Thomson-Joule-Effekt des C_2H_4 enthaltenden Gemisches auch etwa das Zwei- bis Dreifache von dem des CH_4 enthaltenden Gemisches beträgt, so ergibt sich für beide Gemische eine etwa gleich große relative Abweichung.

Die Zusammenfassung der Versuchsergebnisse nach Gl. (25) bildet keine vollständige Korrelation für die Bestimmung des Thomson-Joule-Effekts von Gasgemischen. Es handelt sich vielmehr um eine vereinfachte Darstellung der Meßergebnisse, die nur für die untersuchten Gemische und innerhalb eines bestimmten Druck- und Temperaturbereichs gilt. Die Auftragungen gemäß Bild 34 und 35 können jedoch als Arbeitsdiagramme verwendet werden, wenn man den Abkühlungseffekt von Gasgemischen ohne großen Anspruch auf Genauigkeit ermitteln möchte. Die Kurven wurden deshalb in einer für praktische Zwecke etwas besser geeigneten Form noch einmal in Bild 36 und 37 wiedergegeben. Hier sind die Kurven konstanten H_2-Teilchenmengengehalts x jeweils in einem Abstand von 10

zu 10 % eingetragen. Beim Benutzen dieser Diagramme hat man aber immer zu beachten, daß sie nur für den angegebenen Druck- und Temperaturbereich gelten, d. h. im Bereich $p_1 \leqq 90$ atm und 235 °K $\leqq T_1 \leqq$ 312 °K für CH_4-H_2-Gemische und im Bereich $p_1 \leqq 80$ atm und 238 °K $\leqq T_1 \leqq$ 314 °K für $C_2H_4-H_2$-Gemische. Eine Extrapolation, besonders auf noch niedrigere Temperaturen, kann $(\Delta T)_i$-Werte ergeben, die erheblich von den tatsächlichen $(\Delta T)_i$-Werten abweichen. Ferner ist bei der Benutzung von Bild 37 für die $C_2H_4-H_2$-Gemische die Taulinie zu berücksichtigen und festzustellen, ob sich der Zustand des Gemisches bei niedrigen H_2-Gehalten bereits vor der Drosselung im Zweiphasengebiet befindet. Hierüber gibt Bild 31 Aufschluß. Die Diagramme gemäß Bild 36 und 37 sind nur anwendbar, wenn der Anfangszustand nicht im Zweiphasengebiet liegt.

4.5 Zusammenhang zwischen Thomson-Joule-Effekt und kalorischen sowie thermischen Zustandsgrößen

Der integrale Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ wurde als die Temperaturänderung definiert, die sich bei der Drosselung eines strömenden Gases bis auf Atmosphärendruck bei konstanter Enthalpie ergibt (vgl. Abschnitt 1). Diese Definition stützt sich auf die Tatsache, daß man in der Praxis die Drosselung nicht bis zum idealen Gaszustand oder zum Druck null verwirklicht. Die zusätzliche Temperaturänderung, die sich bei einer Drosselung bis zum Druck null ergeben würde, ist jedoch im Vergleich zu den $(\Delta T)_i$-Werten, die einem verhältnismäßig hohen Anfangsdruck entsprechen, sehr klein. Unter der Voraussetzung, daß eine Abkühlung $(\Delta T)_i$ des Gases positiv gerechnet wird, gilt

$$(\Delta T)_i = T(p, i) - T(p_2, i) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (26).$$

Hierin bedeuten T und p die Gastemperatur und den Gasdruck während eines beliebigen Zeitpunkts der Entspannung, von dem aus $(\Delta T)_i$ gemessen wird, i die konstante spezifische Enthalpie, p_2 den Enddruck und $T(p_2, i) = T_2$ die Endtemperatur. Die Größen $T(p, i)$ und $T(p_2, i)$ stellen den Zustand vor bzw. nach der Drosselung dar. Durch Differenzieren von Gl. (26) nach p bei konstanter Enthalpie ergibt sich

$$\left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p}\right]_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i - \left(\frac{\partial T_2}{\partial p}\right)_i \quad \ldots\ldots \quad (27).$$

Drosselt man das Gas, von verschiedenen Anfangsdrücken p ausgehend, längs einer Isenthalpe auf den gleichen Enddruck p_2, so bleibt die Endtemperatur T_2 konstant (vgl. Bild 33). Es ist also $(\partial T_2/\partial p)_i = 0$ und daher

$$\left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p}\right]_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (28).$$

Die rechte Seite von Gl. (28) entspricht dem differentiellen Thomson-Joule-Effekt μ.

In ähnlicher Weise können für den integralen isothermen Drosseleffekt $(\Delta i)_T$ (hier wird dem Gas Wärme zugeführt, so daß also die spezifische Enthalpie i_2 am Ende der Drosselung größer als die spezifische Enthalpie i am Anfang ist) die folgenden Gleichungen aufgestellt werden:

$$(\Delta i)_T = i(p_2, T) - i(p, T) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (29),$$

$$\left[\frac{\partial (\Delta i)_T}{\partial p}\right]_T = -\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (30).$$

Betrachtet man nun den Thomson-Joule-Effekt und den isothermen Drosseleffekt im i, T-Diagramm, so ergibt sich die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck p aus der Steigung der Tangente an die Isobaren. Die Beziehung für eine unendlich kleine Druckänderung lautet

$$c_p = \frac{-(\partial i/\partial p)_T}{\mu} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (31).$$

Unter der Voraussetzung, daß die Isobare $p = 1$ atm eine Gerade ist, ergibt sich für eine Drosselung bis auf Atmosphärendruck die Beziehung

$$c_{p1} = \frac{(\Delta i)_T}{(\Delta T)_i} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (32)$$

mit c_{p1} als der spezifischen Wärme bei Atmosphärendruck. Differenziert man Gl. (32) nach p und setzt $[\partial(\Delta i)_T/\partial p]_T$ nach Gl. (30) ein, so folgt

$$-\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = c_{p1}\left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p}\right]_T \quad \ldots\ldots\ldots \quad (33).$$

Mittels Gl. (33) kann man die Druckabhängigkeit der Enthalpie eines realen Gases in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln, wenn die Isothermen des Thomson-Joule-Effekts und die spezifische Wärme c_{p1} bei Atmosphärendruck als Funktion der Temperatur bekannt sind.

Um die spezifische Wärme bei einem beliebigen konstanten Druck für reale Gase mittels Gl. (31) berechnen zu können, muß man einen Zusammenhang zwischen dem differentiellen und dem integralen Thomson-Joule-Effekt herstellen. Man erhält diesen Zusammenhang durch Anwenden der mathematischen Beziehung für Funktionen mit drei unabhängigen Veränderlichen. Daraus folgt

$$\left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p}\right]_i = \left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p}\right]_T + \left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial T}\right]_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i \quad (34).$$

Damit ergibt sich aus Gl. (28) und (34) für den differentiellen Thomson-Joule-Effekt

$$\mu = \frac{\left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial p}\right]_T}{1 - \left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial T}\right]_p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (35).$$

Setzt man nun μ nach Gl. (35) und $-(\partial i/\partial p)_T$ nach Gl. (33) in Gl. (31) ein, so ergibt sich für die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck der Ausdruck

$$c_p = c_{p1}\left\{1 - \left[\frac{\partial (\Delta T)_i}{\partial T}\right]_p\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (36).$$

Die Kenntnis der Isobaren des Thomson-Joule-Effekts und der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_{p1} bei Atmosphärendruck reicht also dazu aus, die spezifische Wärme c_p realer Gase bei konstantem Druck als Funktion des Drucks und der Temperatur zu ermitteln (eine ausführlichere Herleitung dieser thermodynamischen Beziehungen findet man in [33]).

Die Druckabhängigkeit der spezifischen Enthalpie nach Gl. (33) kann dazu benutzt werden, die spezifische Enthalpie $i(p, T)$ eines realen Gases in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur zu berechnen. Die Gleichung hierfür lautet (vgl. [33])

$$i(p, T) = i_0 + \int_{T_0}^{T} c_{p0}(T)\,\mathrm{d}T + \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \quad (37).$$

Hierin bedeutet i_0 die spezifische Enthalpie bei dem Bezugszustand (p_0, T_0), der sich auf Grund der unteren Integrationsgrenzen ergibt. Es liegt nahe, für den Druck hier den Wert $p_0 = 0$ atm zu wählen, weil man in diesem Fall die spezifische Wärme c_{p0} beim idealen Gaszustand verwenden kann, während für die Temperatur der Wert

von T_0 frei wählbar ist. Die spezifische Wärme c_{p0} beim Druck null läßt sich auf Grund spektroskopischer Messungen mittels statistischer Methoden sehr genau berechnen. Sie ist für eine große Anzahl von Gasen bekannt.

Die kalorischen Zustandsgrößen c_p und i können damit aus Messungen des Thomson-Joule-Effekts in einfacher Weise ermittelt werden. Zweckmäßigerweise wählt man jedoch für die hier angestellten Betrachtungen als Bezugsdruck in Gl. (37) den Atmosphärendruck, da $-(\partial i/\partial p)_T$ in Gl. (33) als Funktion von c_{p1} ermittelt wurde. Die spezifische Wärme c_{p1} bei Atmosphärendruck weicht von der spezifischen Wärme c_{p0} beim Druck null nur sehr wenig ab und läßt sich mittels c_{p0} berechnen (vgl. später Abschnitt 5.1).

Besonders im Bereich mäßiger Drücke liefern die $(\Delta T)_i$-Werte bei gleichem Meßaufwand zuverlässigere Ergebnisse als p, v, T-Messungen. Diese erfordern die Auswertung der thermodynamischen Gleichung

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (38).$$

Da sich $(\partial i/\partial p)_T$ hier als kleine Differenz zweier großer Zahlenwerte ergibt, führen kleine Unsicherheiten in den p, v, T-Werten zu erheblichen Fehlern bei den kalorischen Zustandsgrößen.

Die thermischen Zustandsgrößen können nun mit Hilfe der kalorischen ermittelt werden. Durch Umformen von Gl. (38) ergibt sich

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = -T^2\left[\frac{\partial (v/T)}{\partial T}\right]_p \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (39).$$

Durch Integrieren von Gl. (39) bei konstantem Druck erhält man für das spezifische Volum v die Beziehung

$$\frac{v}{T}(p, T) = \frac{v_0}{T_0}(p) - \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}T \quad . \; . \; . \quad (40).$$

Ferner läßt sich Gl. (40) in eine sehr zweckmäßige Form bringen, wenn man den Realfaktor $Z = p\,v/R\,T$ (mit R als der Gaskonstante) einführt, der die Abweichung eines realen Gases vom Verhalten eines idealen Gases erfaßt. Daraus folgt

$$Z(p, T) = Z_0(p) - \int_{T_0}^{T} \frac{p}{R\,T^2}\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}T \quad . \; . \quad (41)$$

mit $Z_0(p)$ als dem Realfaktor beim Bezugszustand (p_0, T_0). Das zweite Glied auf der rechten Seite von Gl. (40) und (41) gibt die Temperaturabhängigkeit des Volums bzw. des Realfaktors wieder; es kann mit Hilfe der Meßwerte des Thomson-Joule-Effekts berechnet werden. Um das spezifische Volum v oder den Realfaktor Z als Funktion des Drucks und der Temperatur angeben zu können, müssen jedoch die Werte des spezifischen Volums v_0 bei der Bezugstemperatur T_0 für verschiedene Werte von p verfügbar sein.

Auch die spezifische Entropie s eines realen Gases läßt sich mit Hilfe des Thomson-Joule-Effekts ermitteln. Hierzu bedient man sich der Differentialgleichung

$$\mathrm{d}s = \frac{c_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (42).$$

Durch Integrieren von Gl. (42) einmal bei konstanter Temperatur T und zum anderen Male bei konstantem Druck p_0 sowie durch Addieren der beiden Ergebnisse folgt

$$s(p, T) = s_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T}\mathrm{d}T - \int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \quad . \; . \; . \quad (43).$$

In Gl. (43) bezeichnet die Konstante s_0 die spezifische Entropie beim Bezugszustand (p_0, T_0). Das erste Integral in Gl. (43) gibt die Temperaturabhängigkeit der Entropie wieder; es kann mit Hilfe der Meßwerte des Thomson-Joule-Effekts berechnet werden. Das zweite Integral berücksichtigt die Druckabhängigkeit der Entropie. Wie aus Gl. (43) hervorgeht, ist für die Ermittlung der spezifischen Entropie $s(p, T)$ eines realen Gases außer den $(\Delta T)_i$-Werten auch die Kenntnis des Entropieverlaufs längs der Isotherme T_0 = konst als Funktion des Drucks nötig.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

1. Die Druckabhängigkeit der Enthalpie kann mit Hilfe der $(\Delta T)_i$-Werte unmittelbar berechnet werden. Die Enthalpie und die spezifische Wärme bei konstantem Druck ergeben sich dann für alle Drücke und alle Temperaturen, wenn die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei Atmosphärendruck bekannt ist.
2. Mittels der $(\Delta T)_i$-Werte gelingt es, das spezifische Volum und die Entropie nur in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen. Sollen sie als Funktion des Drucks und der Temperatur ermittelt werden, so muß weiterhin die Druckabhängigkeit dieser Größen längs einer bestimmten Isotherme bekannt sein.

Auf das Verfahren, wie man die spezifische Enthalpie und die spezifische Wärme bei konstantem Druck berechnen kann, sei später in Abschnitt 5 ausführlicher eingegangen. Es wurden ferner an Hand von Meßwerten des Thomson-Joule-Effekts die i, T- und c_p, T-Diagramme jeweils für eine Konzentration der CH_4—H_2- und der C_2H_4—H_2-Gemische aufgestellt.

4.6 Darstellung der Meßergebnisse durch Näherungsgleichungen

Die Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effekts vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt unter Berücksichtigung der Anfangstemperatur und des Anfangsdrucks wurde in Abschnitt 4.4 mit einer für technische Rechnungen ausreichenden Genauigkeit graphisch dargestellt. Im folgenden seien nun Gleichungen entwickelt, mit denen sich alle Meßwerte analytisch wiedergeben lassen. Gegenüber einer graphischen oder tabellarischen Wiedergabe hat man dabei folgende Vorteile: 1. bequeme Interpolation der Meßwerte, 2. vereinfachte Berechnung von thermodynamischen Größen, die durch Differenzieren oder Integrieren zu erhalten sind, 3. Zusammenfassung zahlreicher Meßwerte.

Für einen bestimmten H_2-Teilchenmengengehalt x lassen sich die Isothermen des Thomson-Joule-Effekts durch ein Polynom von der Form

$$(\Delta T)_{i,x} = A_1\left(\frac{p}{T}\right) + B_1\left(\frac{p}{T}\right)^2 + C_1\left(\frac{p}{T}\right)^3 \quad . \; . \quad (44)$$

wiedergeben. Hierin bedeuten p und T den Druck bzw. die Temperatur vor der Drosselung sowie A_1, B_1, C_1 Koeffizienten, die reine Temperaturfunktionen sind.

Für die Anwendung auf beliebige x-Werte eines Gemisches muß Gl. (44) so erweitert werden, daß die Form der Koeffizientenfunktionen unabhängig von x erhalten bleibt und die Konstanten dieser Funktionen eine möglichst einfache Abhängigkeit von x aufweisen. Für jeden untersuchten H_2-Teilchenmengengehalt sowie für die reinen Gase wurden die $(\Delta T)_i$-Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeglichen und die Koeffizienten in Gl. (44) bestimmt. Für diese Rechnungen stand eine digitale Rechenanlage zur Verfügung. Die $(\Delta T)_i$-Werte konn-

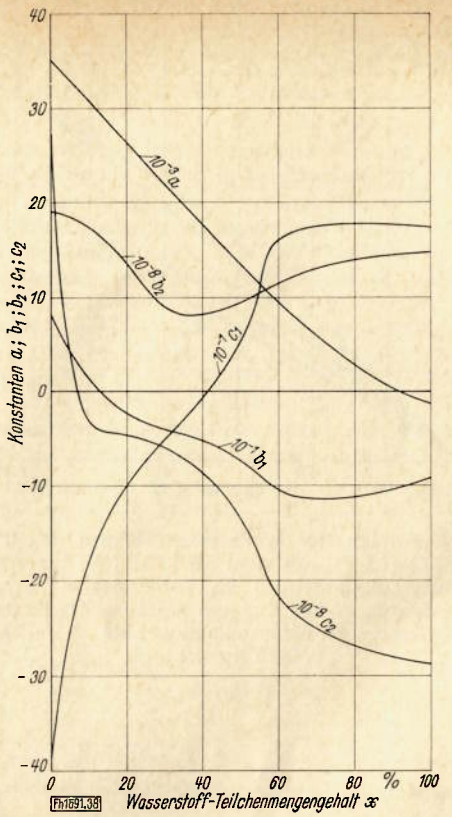


Bild 38. Abhängigkeit der Konstanten a, b_1, b_2, c_1 und c_2 in Gl. (45) für $CH_4 - H_2$-Gemische vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x.

Auf der Ordinatenachse sind der Einfachheit halber nur die Zahlenwerte der Größen $10^{-3}\,a$, $10^{-1}\,b_1$, $10^{-8}\,b_2$ usw. angegeben; es haben a die Einheit grd³/atm, b_1 die Einheit grd³/atm², b_2 die Einheit grd⁶/atm², c_1 die Einheit grd⁴/atm³ und c_2 die Einheit grd⁷/atm³.

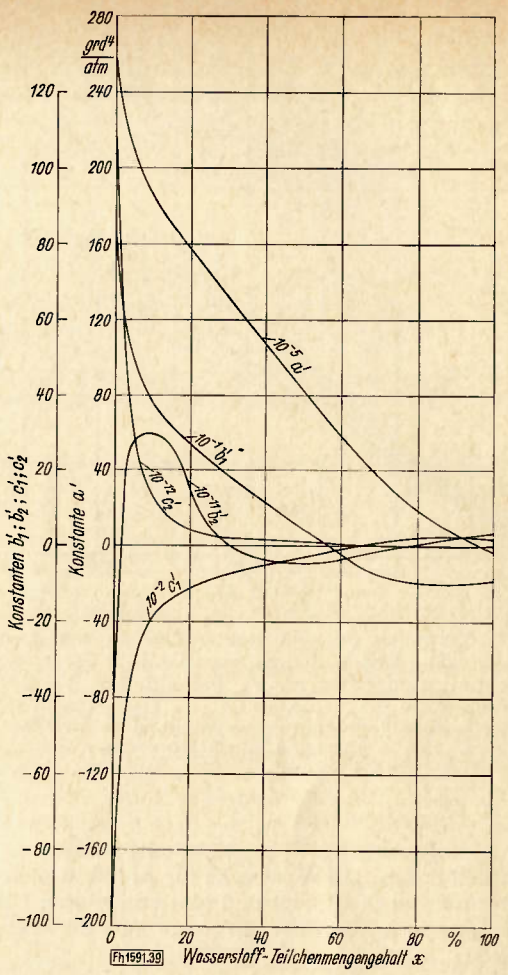


Bild 39. Abhängigkeit der Konstanten a', b'_1, b'_2, c'_1 und c'_2 in Gl. (46) für $C_2H_4 - H_2$-Gemische vom Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x.

Auf der linken Ordinatenachse sind der Einfachheit halber nur die Zahlenwerte der Größen $10^{-1}\,b'_1$, $10^{-11}\,b'_2$ usw. angegeben; es haben b'_1 die Einheit grd³/atm², b'_2 die Einheit grd⁷/atm², c'_1 die Einheit grd⁴/atm³ und c'_2 die Einheit grd⁸/atm³.

ten am besten für die CH_4-H_2-Gemische durch die Gleichung

$$(\Delta T)_{i,x} = \left[a\left(\frac{1}{T}\right)\right]\frac{p}{T} + \left[b_1 + b_2\left(\frac{1}{T}\right)^3\right]\left(\frac{p}{T}\right)^2 + \left[c_1 + c_2\left(\frac{1}{T}\right)^3\right]\left(\frac{p}{T}\right)^3 \quad (45)$$

und für die $C_2H_4-H_2$-Gemische durch die Gleichung

$$(\Delta T)_{i,x} = \left[a'\left(\frac{1}{T}\right)^2\right]\frac{p}{T} + \left[b'_1 + b'_2\left(\frac{1}{T}\right)^4\right]\left(\frac{p}{T}\right)^2 + \left[c'_1 + c'_2\left(\frac{1}{T}\right)^4\right]\left(\frac{p}{T}\right)^3 \quad (46)$$

mit a, b_1, b_2, c_1, c_2, a', b'_1, b'_2, c'_1 und c'_2 als Konstanten wiedergegeben werden. Diese Konstanten gehen aus Bild 38 und 39 als Funktion des Wasserstoff-Teilchenmengengehalts x hervor. Damit läßt sich der Thomson-Joule-Effekt für beliebige H_2-Gehalte ermitteln. Das erste Glied rechts in Gl. (45) und (46) ist die maßgebende Größe für die Berechnung von $(\Delta T)_i$, während die anderen Glieder als Korrekturgrößen nur kleine Beträge ergeben. Ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Konstanten b_1, b_2, c_1, c_2, b'_1, b'_2, c'_1 und c'_2 hat also keinen großen Einfluß auf das Gesamtergebnis.

Mittels eines Vergleichs sämtlicher Meßwerte mit den zugehörigen berechneten $(\Delta T)_i$-Werten wurden Gl. (45) und (46) geprüft. Bild 40 und 41 zeigen als Beispiele den Vergleich von berechneten Isothermen (ausgezogene Kurven) mit Meßwerten. Ferner wurden auch $(\Delta T)_i$-Werte für Wasserstoffgehalte berechnet, die zwischen den gemessenen x-Werten liegen, und mit den aus Bild 15 bis 19a bis c bzw. Bild 25 bis 30a und b interpolierten $(\Delta T)_i$-Werten verglichen. Die Übereinstimmung war in allen Fällen sehr gut.

Bei Wasserstoffgehalten von mehr als $x = 60\,\%$ für CH_4-H_2-Gemische und von mehr als $x = 70\,\%$ für $C_2H_4-H_2$-Gemische sind Gl. (45) und (46) nur unter Vorbehalt anwendbar, weil die Korrekturglieder oberhalb dieser Grenzen einen beträchtlichen Einfluß auf die $(\Delta T)_i$-Werte ausüben. Für reinen Wasserstoff, d. h. für $x = 100\,\%$, übersteigen die Korrekturglieder sogar das erste Glied. Obwohl die Gleichungen für Wasserstoffgehalte von 0 bis 100 % gelten, ist ihre Anwendung außerhalb der angegebenen Bereiche aus dem erwähnten Grund nicht zweckmäßig. Auf die Herleitung je einer zweiten Gleichung für große x-Werte wurde jedoch verzichtet, da bei hohen H_2-Gehalten der Absolutwert von $(\Delta T)_i$ sehr klein bleibt und sich solche Gemische fast wie ein ideales Gas verhalten.

Für Gl. (45) und (46) gelten die gleichen Druck- und Temperaturbereiche, die schon in Abschnitt 4.4 angegeben wurden. Bei der Anwendung von Gl. (46) muß man darüber hinaus beachten, daß der Zustand des Gemisches vor der Drosselung nicht im Zweiphasengebiet liegt.

An dieser Stelle sei noch auf eine Besonderheit der aufgestellten Gleichungen hingewiesen, die sich bei der Ermitt-

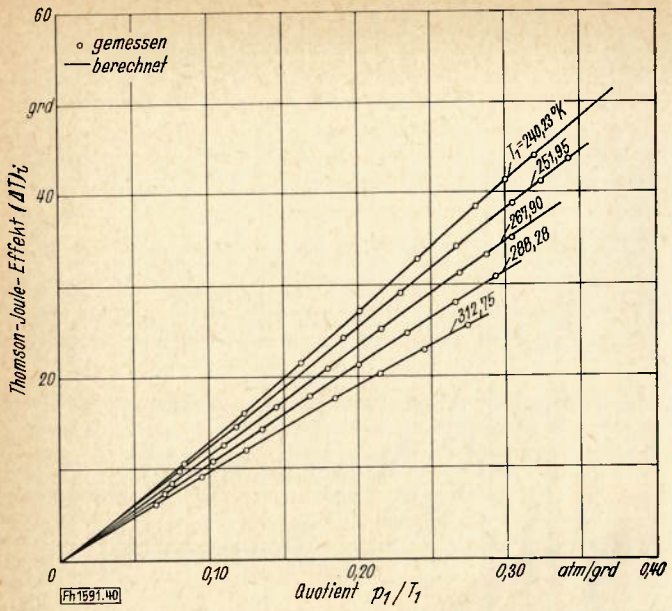


Bild 40. Vergleich der gemessenen Werte des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ mit dem nach Gl. (45) bei verschiedenen Anfangstemperaturen T_1 berechneten Verlauf über dem Quotienten p_1/T_1 für ein CH_4 — H_2-Gemisch mit dem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x = 14,70 % = 0,147 kmol/kmol.

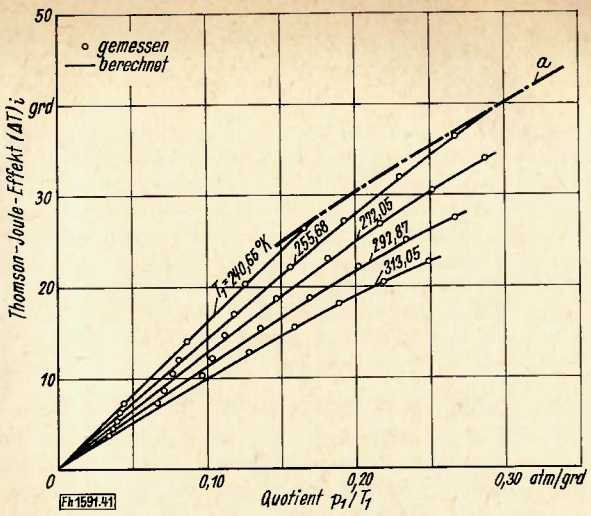


Bild 41. Vergleich der gemessenen Werte des Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ mit dem nach Gl. (46) bei verschiedenen Anfangstemperaturen T_1 berechneten Verlauf über dem Quotienten p_1/T_1 für ein C_2H_4 — H_2-Gemisch mit dem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x = 44,15 % = 0,4415 kmol/kmol.

a Taulinie

lung des differentiellen Thomson-Joule-Effekts μ_0 beim Druck null ergibt. Die Ausdrücke für μ_0 erhält man durch Einsetzen der nach Gl. (45) und (46) ermittelten Differentialquotienten in Gl. (35). Es folgt für die CH_4—H_2-Gemische

$$\mu_0 = \frac{a}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (47)$$

und für die C_2H_4—H_2-Gemische

$$\mu_0 = \frac{a'}{T^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (48).$$

Dieses Ergebnis stimmt auch mit der praktischen Erfahrung überein. Als Beispiel können die Messungen von *H. Hausen* [15] mit Luft und die von *H. W. McRobbie* [11] mit SO_2—CO_2-Gemischen erwähnt werden. Aus diesen Untersuchungen ging deutlich hervor, daß für die untersuchten Stoffe μ_0 einen endlichen Wert hat, der sogar für viele Temperaturen größer als der μ-Wert bei gleicher Temperatur, jedoch höherem Druck ist. Einen Beweis für diese Tatsache erhält man durch Anwenden der Zustandsgleichung in der Virialform für niedrige Drücke

$$\frac{p\,v}{R\,T} = 1 + \frac{B^*(T)}{v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (49).$$

Hierin bedeutet die Temperaturfunktion $B^*(T)$ den zweiten Virialkoeffizienten. Weitere Virialkoeffizienten der Zustandsgleichung können vernachlässigt bleiben, da sich bei niedrigen Drücken die Isothermen im $\frac{p\,v}{R\,T}$, $\frac{1}{v}$-Diagramm linear dem Grenzwert eins nähern. Der zweite Virialkoeffizient, der eine Korrektur für die Abweichung vom idealen Gasgesetz bedeutet, verschwindet bei $p = 0$ nur unter bestimmten Voraussetzungen. Durch Umformen von Gl. (49) und mit $v = R\,T/p$ im Korrekturglied folgt

$$v = \frac{R\,T}{p} + B^*(T) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (50).$$

Den Ausdruck für den differentiellen Thomson-Joule-Effekt erhält man aus Gl. (31) und (38); er lautet

$$\mu = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (51).$$

Setzt man nun in Gl. (51) v und $(\partial v/\partial T)_p$ nach Gl. (50) ein, so ergibt sich für $p = 0$ der differentielle Thomson-Joule-Effekt zu

$$\mu_0 = \frac{-B^*(T) + T\left[\frac{\partial B^*(T)}{\partial T}\right]_p}{c_{p0}} \quad \ldots\ldots \quad (52).$$

Daraus läßt sich ersehen, daß der differentielle Thomson-Joule-Effekt μ_0 beim Druck null nur dann zu null wird, wenn $B^*(T) = 0$ ist, was nur für die Boyle-Temperatur zutrifft.

5. Berechnung der kalorischen Zustandsgrößen

5.1 Druckabhängigkeit der Enthalpie

Die Druckabhängigkeit der Enthalpie läßt sich mit Hilfe von Gl. (33) ermitteln, indem man den durch Differenzieren von Gl. (45) oder (46) erhaltenen Ausdruck für den Differentialquotienten $[\partial (\Delta T)_i/\partial p]_T$ und die spezifische Wärme c_{p1} bei Atmosphärendruck einsetzt. Für die Berechnung wurden die c_{p1}-Werte für reines Methan den Tafeln von *F. Din* [31] und für reinen Wasserstoff den Tafeln des National Bureau of Standards [30] entnommen. Die c_{p1}-Werte für reines Äthylen dagegen ließen sich aus den c_{p0}-Werten durch Anwenden der *Berthelotschen* Zustandsgleichung nach *E. Justi* [34] berechnen; die hierzu benötigten c_{p0}-Werte stammen aus [35]. Die spezifische Wärme eines Gemisches bei 1 atm ergab sich durch Linearkombination der spezifischen Wärmen der Komponenten.

Die Berechnungen wurden nicht vollständig, sondern jeweils nur für einen H_2-Gehalt einer jeden Gemischart vorgenommen. Bild 42 und 43 zeigen die so erhaltene Druckabhängigkeit der Enthalpie bei verschiedenen Temperaturen. Der Zahlenwert von $-(\partial i/\partial p)_T$ ist ein unmittelbares Maß dafür, wie sehr das Verhalten eines realen Gases von dem eines idealen Gases abweicht.

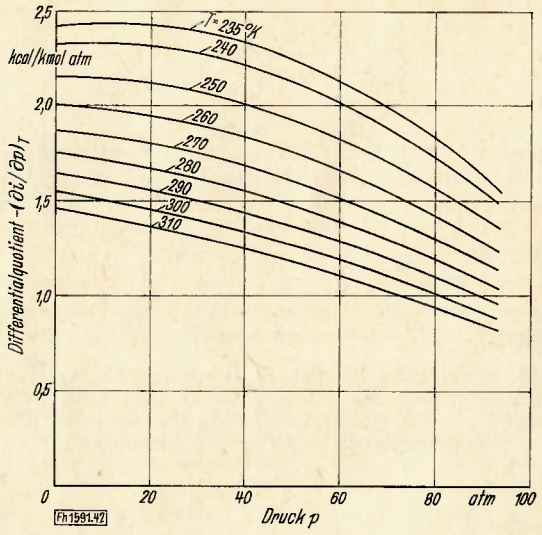


Bild 42. Differentialquotient $-(\partial i/\partial p)_T$ der spezifischen Enthalpie i (hier auf die Teilchenmenge bezogen) nach dem Druck p bei konstanter Temperatur T in Abhängigkeit von p bei verschiedenen T-Werten für ein $CH_4 - H_2$-Gemisch mit dem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt $x = 40\,\% = 0{,}4$ kmol/kmol.

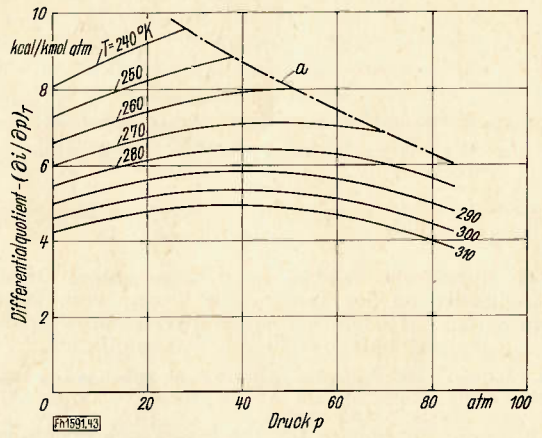


Bild 43. Differentialquotient $-(\partial i/\partial p)_T$ der spezifischen Enthalpie i (hier auf die Teilchenmenge bezogen) nach dem Druck p bei konstanter Temperatur T in Abhängigkeit von p bei verschiedenen T-Werten für ein $C_2H_4 - H_2$-Gemisch mit dem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt $x = 30\,\% = 0{,}3$ kmol/kmol.

a Taulinie

5.2 Spezifische Enthalpie

Die spezifische Enthalpie i ergibt sich mittels Gl. (37). Wie schon in Abschnitt 4.5 erwähnt wurde, erfordert die Lösung dieser Gleichung die Wahl eines Bezugszustands. Für die hier vorgenommenen Berechnungen diente der Zustand des gesättigten Dampfes bei 1 atm mit der Temperatur T_s und der spezifischen Enthalpie i'' als Ausgangspunkt.

Der spezifischen Enthalpie i'' wurde willkürlich die Verdampfungswärme bei 1 atm zugeordnet. Als Verdampfungswärme eines Gemisches gilt dabei der Unterschied der Enthalpien von gesättigtem Dampf und gesättigter Flüssigkeit bei gleichem Druck und gleichem x-Wert. Die Verdampfungswärme der Gemische ergab sich additiv aus den Verdampfungswärmen der reinen Komponenten. Die Verdampfungswärmen von Methan, Äthylen und Wasserstoff konnte man aus [36] entnehmen. Wegen der sehr unterschiedlichen Siedetemperaturen der Komponenten ist für diese Gemische eine additive Berechnung der Verdampfungswärmen eigentlich nicht zulässig. Doch bleibt der hierdurch entstehende Fehler ohne Einfluß, weil es unwesentlich ist, welcher Enthalpiewert dem Ausgangspunkt zugeordnet wird. Um die Temperatur T_s zu bestimmen, verwendete man für das $CH_4 - H_2$-Gemisch die Gleichgewichtswerte von *A. L. Benham* und *D. L. Katz* [37] sowie für das $C_2H_4 - H_2$-Gemisch die Gleichgewichtswerte von *R. B. Williams* und *D. L. Katz* [32].

Bild 44 und 45 zeigen als Beispiele die grundsätzlichen Zusammenhänge für je einen H_2-Gehalt der untersuchten Gemische in einem i, T-Diagramm. Die gewählten Werte von i'' und T_s gehen aus Tafel 9 hervor.

Das i, T-Diagramm läßt sich in diesem Fall am besten konstruieren, wenn man zuerst die Werte für den bei Atmosphärendruck gesättigten Dampf aus Tafel 9 entnimmt, dann die Isobare $p = 1$ atm berechnet sowie zum Schluß die Isobaren $p > 1$ atm ermittelt und sie der Reihenfolge nach in das Diagramm einträgt. Die Isobare $p = 1$ atm der reinen Komponenten läßt sich auf zwei verschiedene Arten bestimmen.

Die erste Möglichkeit besteht darin, diese Isobare aus Gl. (37) durch Integrieren des Temperaturglieds zu berechnen. Die Integration geschieht am zweckmäßigsten, nachdem man die c_{p1}-Werte der Komponenten mittels einer Gleichung erfaßt hat. Die aus dem Schrifttum entnommenen c_{p1}-Werte (vgl. Abschnitt 5.1) lassen sich sehr genau durch die folgenden Gleichungen wiedergeben. Es gilt für CH_4 im Bereich 111,8 °K $\leqq T \leqq$ 400 °K die Beziehung

$$c_{p1} = (9{,}869 - 2{,}003 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{grd}^{-1} \cdot T + 0{,}623 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{grd}^{-2} \cdot T^2 - 0{,}0325 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{grd}^{-3} \cdot T^3)\ \mathrm{kcal/kmol\,grd} \quad . \; . \quad (53),$$

für C_2H_4 im Bereich 169,8 °K $\leqq T \leqq$ 400 °K die Beziehung

$$c_{p1} = (13{,}314 - 6{,}435 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{grd}^{-1} \cdot T + 2{,}593 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{grd}^{-2} \cdot T^2 - 0{,}252 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{grd}^{-3} \cdot T^3)\ \mathrm{kcal/kmol\,grd} \quad . \; . \; . \quad (54)$$

und für H_2 im Bereich 111 °K $\leqq T \leqq$ 400 °K die Beziehung

Bild 44 (rechts). Enthalpie-Temperatur-Diagramm eines CH_4 — H_2-Gemisches mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt $x = 40\,\% = 0{,}4$ kmol/kmol.

T_s Sättigungstemperatur beim Druck $p = 1$ atm, $(\Delta T)_i$ integraler Thomson-Joule-Effekt, c_{p1} spezifische Wärme beim Druck $p = 1$ atm, — $(\partial i/\partial p)_T$ Differentialquotient der spezifischen Enthalpie i nach p bei T = konst

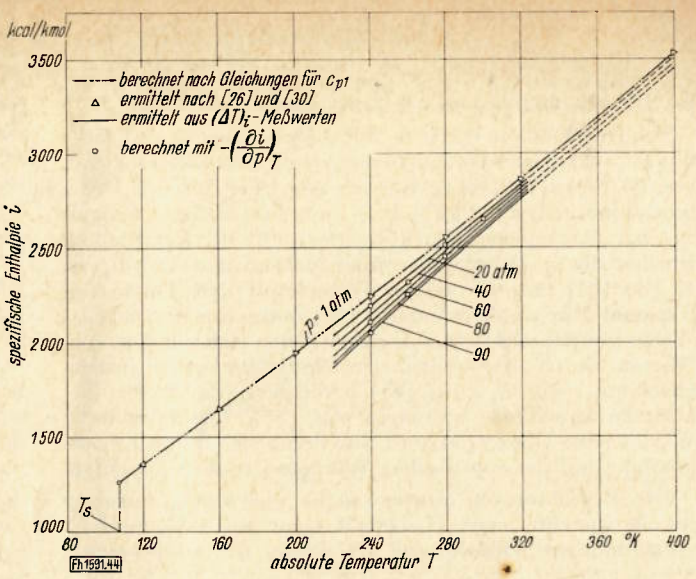
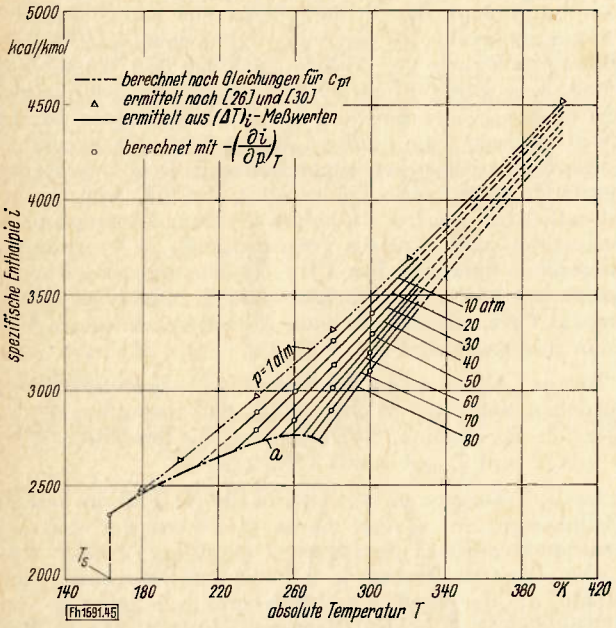


Bild 45 (unten). Enthalpie-Temperatur-Diagramm eines C_2H_4 — H_2-Gemisches mit einem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt $x = 30\,\% = 0{,}3$ kmol/kmol.

a Taulinie; sonstige Erläuterungen wie bei Bild 44



Tafel 9. Bezugszustand zum Berechnen der spezifischen Enthalpie der Gasgemische mit bestimmtem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt x.

Gasgemisch (beim Druck $p = 1$ at)	CH_4 — H_2-Gemisch mit $x = 40\%$	C_2H_4 — H_2-Gemisch mit $x = 30\%$
Verdampfungswärme i''	$1259\,\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}$	$2331\,\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}$
Sättigungstemperatur T_s	107 °K	163 °K

$$c_{p1} = (3{,}188 + 2{,}935 \cdot 10^{-2}\,\text{grd}^{-1} \cdot T - 0{,}773 \cdot 10^{-4}\,\text{grd}^{-2} \cdot T^2 + 0{,}069 \cdot 10^{-6}\,\text{grd}^{-3} \cdot T^3)\ \text{kcal/kmol grd} \quad . \; . \; . \quad (55).$$

Die zweite Möglichkeit beruht darauf, daß man die Enthalpiezunahme unmittelbar berechnen kann. Die Zunahme der spezifischen Enthalpie vom Sättigungspunkt mit der Temperatur längs der Isobare $p = 1$ atm wurde dabei auf Grund der im Schrifttum [26; 30] angegebenen spezifischen Enthalpiewerte der Komponenten berechnet.

Eine Linearkombination der nach dem ersten oder dem zweiten Verfahren erhaltenen Werte für die reinen Komponenten ergibt dann die Isobare $p = 1$ atm der Gemische.

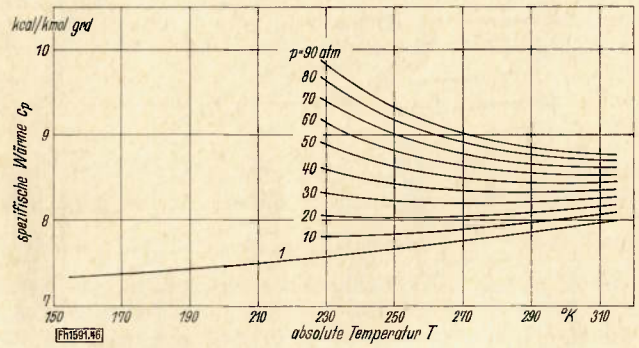


Bild 46. Spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur T und vom Druck p für ein CH_4 — H_2-Gemisch mit dem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt $x = 40\,\% = 0{,}4$ kmol/kmol.

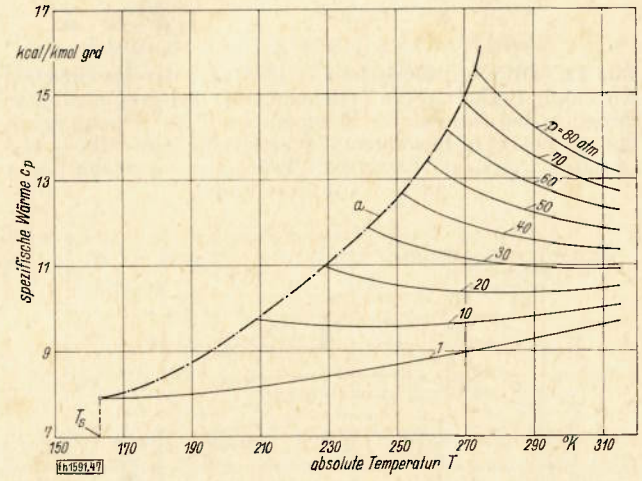


Bild 47. Spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur T und vom Druck p für ein C_2H_4 — H_2-Gemisch mit dem Wasserstoff-Teilchenmengengehalt $x = 30\,\% = 0{,}3$ kmol/kmol.

a Taulinie, T_s Sättigungstemperatur beim Druck $p = 1$ atm

Die Isobaren für höhere Drücke lassen sich ebenfalls auf zwei Arten ermitteln:

1. Man trägt die $(\Delta T)_i$-Meßwerte in einem Diagramm unmittelbar auf. In Abschnitt 4.32 wurde bereits darauf hingewiesen, daß in einem i, T-Diagramm der waagerechte Abstand zwischen den Isobaren $p = 1$ atm und $p > 1$ atm dem Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ mit $p >$

1 atm als dem Anfangsdruck entspricht. Wenn also die Isobare $p = 1$ atm festliegt, lassen sich die Isobaren $p > 1$ atm konstruieren, indem man die $(\Delta T)_i$-Werte von der Isobare $p = 1$ atm waagerecht in Richtung zunehmender Temperatur aufträgt.

2. Die Isobaren lassen sich ferner mit Hilfe des Differentialquotienten $-(\partial i/\partial p)_T$ ermitteln. Gemäß Gl. (37) kann die Enthalpiedifferenz $(\Delta i)_T$ bei konstanter Temperatur zwischen der Isobare $p = 1$ atm und den Isobaren für höhere Drücke durch Integrieren des letzten Glieds von Gl. (37) bestimmt werden. Dies ist in einfacher Weise durch graphische Integration der $-(\partial i/\partial p)_T$, p-Kurven in Bild 42 und 43 möglich. Man erhält dann die Isobaren $p > 1$ atm, indem die $(\Delta i)_T$-Werte von der Isobare $p = 1$ atm aus senkrecht in Richtung abnehmender Enthalpie aufgetragen werden.

In Bild 44 und 45 wurden die nach dem ersten Verfahren erhaltenen Isobaren höherer Drücke als ausgezogene Kurven und einige nach dem zweiten Verfahren ermittelte Werte als Kreise eingetragen. Die gute Übereinstimmung zwischen den ausgezogenen Kurven und den Kreisen zeigt, daß Gl. (45) und (46), die der Berechnung von $-(\partial i/\partial p)_T$ zugrunde lagen, die $(\Delta T)_i$-Meßwerte mit guter Genauigkeit wiedergeben.

Die Taulinie in Bild 45 wurde dem Druck-Temperatur-Diagramm (vgl. Bild 31) entnommen.

5.3 Spezifische Wärme bei konstantem Druck

Die spezifische Wärme wurde mittels Gl. (36) unter Zugrundelegung der gleichen c_{p1}-Werte wie bei der Berechnung von $-(\partial i/\partial p)_T$ berechnet. Den Differentialquotienten $[\partial (\Delta T)_i/\partial T]_p$ erhält man durch Differenzieren von Gl. (45) oder (46). Bild 46 und 47 zeigen als Beispiele die spezifische Wärme jeweils für einen bestimmten H_2-Gehalt der untersuchten Gemische in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck.

6. Zusammenfassung

Eine zum Ermitteln des integralen Thomson-Joule-Effekts $(\Delta T)_i$ von Gasgemischen entwickelte Versuchsanlage bestand aus folgenden Hauptteilen: Verdichter, Wärmeübertrager, thermostatisch geregelte Drosselstelle, Kältesatz und Gasbehälter. Als Drosselstelle diente ein Ventil aus V2A-Stahl und Kunststoff mit möglichst kleinem Wärmeübergang zwischen dem Hoch- und dem Niederdruckgas. Es wurden die Temperaturen unmittelbar im strömenden Gas mit Widerstandsthermometern, die Drücke mit Feinmeßmanometern und die Zusammensetzungen der Gasgemische mit einem Gaschromatographen gemessen.

Eine überschlägige Berechnung unter Berücksichtigung der Unsicherheit bei den Druck- und den Temperaturmessungen sowie der Unsicherheit des Meßverfahrens ergab für den ermittelten Thomson-Joule-Effekt im Mittel eine Genauigkeit von etwa ± 1 %. Der Einfluß der Gasanalyse auf die Meßergebnisse führte im ungünstigsten Fall zu ± 2 bis ± 3 % Ungenauigkeit für $(\Delta T)_i$.

Um die Zuverlässigkeit der Anlage zu prüfen, ermittelte man zuerst den Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_i$ für Luft. Die Messungen bei verschiedenen Luftdurchsätzen und gleichem Anfangszustand zeigten, daß der Thomson-Joule-Effekt unbeeinflußt vom Luftdurchsatz blieb. Der Wärmeübergang zwischen dem Hoch- und dem Niederdruckgas wie auch der zwischen der Drosselstelle und ihrer Umgebung sowie der „jet kinetic" Effekt wirkten sich also nicht auf das Meßergebnis aus. Ein Vergleich der für Luft erhaltenen $(\Delta T)_i$-Meßwerte mit den aus dem Schrifttum entnommenen Werten ergab eine mittlere Abweichung von $\pm 0{,}71$ %. Ähnliche Messungen für CH_4 und C_2H_4 stimmten ebenfalls mit den im Schrifttum zu findenden Werten sehr gut überein.

Im Anschluß an diese Vorversuche wurde der Thomson-Joule-Effekt für CH_4-H_2-Gemische und für $C_2H_4-H_2$-Gemische mit verschiedenem Wasserstoffgehalt gemessen, und zwar bei Anfangstemperaturen von rd. -38 bis 42 °C und bei Anfangsdrücken bis zu etwa 90 atm.

Die unmittelbaren Meßergebnisse konnten in Diagrammen mit $(\Delta T)_i$ als Funktion des Anfangsdrucks und der Anfangstemperatur bei konstantem Wasserstoffgehalt oder als Funktion des Wasserstoffgehalts und der Anfangstemperatur bei konstantem Anfangsdruck zusammengefaßt werden. Ferner gelang es, den Thomson-Joule-Effekt für beliebige Wasserstoffgehalte und beliebige Anfangszustände mit Hilfe von Gl. (25) in Arbeitsdiagrammen darzustellen, die jeweils für ein Gemisch-System gelten.

Für jedes untersuchte Gemisch wurden weiterhin Gleichungen für den Thomson-Joule-Effekt $(\Delta T)_{i,x}$ bei konstantem Wasserstoffgehalt x aufgestellt (Gl. (45) und (46)). Die als Funktionen von x aufgetragenen Konstanten dieser Gleichungen ergaben sich durch Ausgleichen der $(\Delta T)_i$-Meßwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich die kalorischen und die thermischen Zustandsgrößen der untersuchten Gemische für beliebige Wasserstoffgehalte analytisch ermitteln. Als Beispiele wurden die Enthalpie und die spezifische Wärme bei konstantem Druck jeweils für einen Wasserstoffgehalt der untersuchten Gemische berechnet und in Diagrammen aufgetragen.

7. Schrifttum

[1] *Joule, J. P.*, u. *W. Thomson:* On the thermal effects experienced by air rushing through small apertures. Phil. Mag. Ser. 4, **4** (1852) Nr. 28 S. 481/92.

[2] *Joule, J. P.*, u. *W. Thomson:* On the thermal effects of fluids in motion, Part IV. Phil. Trans. roy. Soc., Lond. **152** (1862) Nr. 2 S. 579/89.

[3] *Potter, J. H.:* Some recent throttling investigations. Second Symposium on Thermophysical Properties of the American Society of Mechanical Engineers. New York: Academic Press 1962; S. 83/87.

[4] *Roebuck, J.*, u. *H. Osterberg:* The Joule-Thomson effect in mixtures of helium and nitrogen. J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) Nr. 2 S. 341/51.

[5] *Roebuck, J.*, u. *H. Osterberg:* The Joule-Thomson effect in mixtures of helium and argon. J. chem. Phys. **8** (1940) Nr. 8 S. 627/35.

[6] *Budenholzer, R. A., B. H. Sage* u. *W. N. Lacey:* Joule-Thomson coefficient of gaseous mixtures of methane and ethane. Ind. Engng. Chem. **31** (1939) Nr. 10 S. 1288/92.

[7] *Budenholzer, R. A., B. H. Sage* u. *W. N. Lacey:* Joule-Thomson coefficients for gaseous mixtures of methane and n-butane. Ind. Engng. Chem. **32** (1940) Nr. 3 S. 384/87.

[8] *Budenholzer, R. A., D. F. Botkin, B. H. Sage* u. *W. N. Lacey:* Joule-Thomson coefficient in the methane-

propane system. Ind. Engng. Chem. **34** (1942) Nr. 7 S. 878/82.

[9] *Koeppe, W.:* Zum Thomson-Joule-Effekt von Gasen und Gasgemischen. Kältetechnik **11** (1959) Nr. 11 S. 363/69.

[10] *Charnley, A., J. S. Rowlinson, J. R. Sutton* u. *J. R. Townley:* The isothermal Joule-Thomson coefficient of some binary gas mixtures. Proc. roy. Soc., Lond. Ser. A, **230** (1955) Nr. 1182 S. 354/58.

[11] *McRobbie, H. W.:* Joule-Thomson coefficients of binary gas mixtures at low density. Diss. University of Pittsburgh (1958).

[12] *Perry, J. H.,* u. *C. V. Herrmann:* Joule-Thomson effect of methane, nitrogen and mixtures of these gases. J. Phys. Chem. **39** (1935) Nr. 9 S. 1189/95.

[13] *Edmister, W. C.:* Applications of thermodynamics to hydrocarbon processing. Petrol. Refiner **28** (1949) Nr. 1 S. 128/33.

[14] *Koeppe, W.:* Über den Thomson-Joule-Effekt von Gasen und Gasgemischen, T. II. Z. angew. Phys. **11** (1959) Nr. 11 S. 432/40.

[15] *Hausen, H.:* Der Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgrößen der Luft bei Drücken bis zu 200 at und Temperaturen zwischen + 10° und − 175 °C. Forsch. Arb. Ing.-Wes., Heft 274. Berlin: VDI-Verlag 1926.

[16] *Burnett, E. S.,* u. *J. R. Roebuck:* On a radial flow porous plug and calorimeter. Phys. Rev. **30** (1910) Nr. 4 S. 529/31.

[17] *Sage, B. H., E. R. Kennedy* u. *W. N. Lacey:* Joule-Thomson coefficient of propane. Ind. Engng. Chem. **28** (1936) Nr. 5 S. 601/04.

[18] *Dalton, J. P.:* Researches on the Joule-Kelvin effect especially at low temperatures. II: The Joule-Kelvin effect for air at 0 °C and at pressures up to 42 atmospheres. Commun. phys. Lab. Univ. Leiden (1909) Nr. 109c S. 23/33.

[19] *Bradley, W. P.,* u. *C. F. Hale:* The nozzle expansion of air at high pressure. Phys. Rev. **29** (1909) Nr. 3 S. 258/92.

[20] *Johnston, H. L.:* An apparatus for measuring Joule-Thomson effects in gases by direct expansion through a valve. J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) Nr. 11 S. 2362/66.

[21] *Koeppe, W.:* Der integrale Thomson-Joule-Effekt von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen und Drücken bis zu 120 atü. Kältetechn. **8** (1956) Nr. 9 S. 275/79.

[22] *Johnston, H. L., I. I. Bezman* u. *C. B. Hood:* Joule-Thomson effects in hydrogen at liquid air and at room temperatures. J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) Nr. 11 S. 2367/73.

[23] *Johnston, H. L., C. A. Swanson* u. *H. E. Wirth:* Joule-Thomson effects in deuterium at liquid air and room temperatures. J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) Nr. 11 S. 2373/77.

[24] *Schmidt, E.:* Einführung in die Technische Thermodynamik. 7. Aufl. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag 1958; S. 5.

[25] *Werner, F. D.,* u. *A. C. Frazer:* A new method of converting platinum resistance values to degrees centigrade. Rev. Sci. Instrum. **23** (1952) Nr. 4 S. 163/69.

[26] *Keesom, W. H., A. Bijl* u. *L. A. J. Monté:* Les diagrammes log p, W du méthane et de l'éthylène. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden **26** (1955) Suppl. 108b zu Nr. 289/300 S. 1/11.

[27] *Eckert, E.:* Wärme- und Stoffaustausch. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag 1959; S. 157.

[28] *Schenck* Jr., *H.:* Theories of engineering experimentation. New York: McGraw-Hill Book Co. Inc. 1961; S. 46.

[29] *Baehr, H. D.,* u. *K. Schwier:* Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag 1961.

[30] Tables of thermal properties of gases. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Circular 564; S. 14/74 u. 254/96.

[31] *Din, F.:* Thermodynamic functions of gases, Bd. 3. London: Butterworth & Co. 1961; S. 1/71.

[32] *Williams, R. B.,* u. *D. L. Katz:* Vapor liquid equilibria in binary systems. Ind. Engng. Chem. **46** (1954) Nr. 12 S. 2512/20.

[33] *Plank, R.:* Handbuch der Kältetechnik. Bd. 2: Thermodynamische Grundlagen. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag 1953; S. 209/11 u. 152/53.

[34] *Justi, E.:* Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie. Dissociation technischer Gase. Berlin: Julius Springer 1938; S. 16.

[35] *Landolt, H.,* u. *R. Börnstein:* Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. Bd. II. 4, Kalorische Zustandsgrößen. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer-Verlag 1961; S. 424.

[36] *Perry, J. H.:* Chemical engineer's handbook. 3. Aufl. New York: Mc Graw-Hill Book Co. Inc. 1950; S. 210 u. 215.

[37] *Benham, A. L.,* u. *D. L. Katz:* Vapor-liquid equilibria for hydrogen-light-hydrocarbon systems at low temperatures. A. I. Ch. E. J. **3** (1957) Nr. 1 S. 33/36.

Fh 1591