

Über die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe.

Von A. Jarolimek.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Ich habe kürzlich nachgewiesen,¹ dass durch die aus Zeuner's Zustandsgleichung für Wasserdampf resultierende Formel:

$$T = 334.774 p^{0.06068} + 38.106 p^{0.25}$$

die Beziehung zwischen Spannung und Temperatur von gesättigtem Wasserdampf nicht mit genügender Schärfe ausgedrückt wird, und dass in dieser Beziehung die Formel:

$$T = 326.7 p^{0.04233} + 46.3 p^{0.3039}$$

weit genauere Resultate liefert. Auch die von A. Winkelmann für Dämpfe überhaupt aufgestellte Formel:

$$t_n = (a+b) n^{\frac{an}{a}} - a$$

gibt, auf Wasserdampf angewendet, nur für niedere und mittlere Pressungen zutreffende, für hohe Drücke hingegen beträchtlich abweichende Resultate.

Setzt man nämlich in dieser Formel, wie von Winkelmann für Wasserdampf angegeben

$$\begin{aligned} (a+b) &= 200, \\ a &= 100, \\ A &= 0.13507, \end{aligned}$$

bezeichnet die Spannung in Atmosphären (n) mit p , und substituirt für die Dichte bei der Pressung n oder p ,

¹ Sitzb. d. k. Akad. der Wissensch. II. Abth., Nov.-Heft 1882.

$d_n = 0.6061 p^{0.9393}$, sowie für die constante Dichte

$$d = \frac{10334 \cdot p}{29,272 (273 + t)},$$

so folgt:

$$t = 200 p^{\frac{t+273}{2684 \cdot 5 p^{0.06068}}} - 100.$$

Hieraus ergibt sich für

$p = 20$	$t = 215$	statt 213,	also eine Differenz von $+2^\circ$
28	234.5	231	$+3.5^\circ$
39	256.5	250	$+6.5$
100	347	315	$+32.$

Für alle anderen Dämpfe hat E. Dühring die Formel $t_1 = r + qt$ angegeben, wobei t und t_1 die Siedetemperaturen des Wassers und einer anderen Flüssigkeit bei einem und demselben Drucke, r die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem Drucke, bei dem das Wasser bei 0° siedet ($p = 4.6$ Mm.), endlich q den spezifischen Factor der Flüssigkeit bedeuten.

Auch diese Formel, welche übrigens die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines Dampfes nicht unmittelbar angibt, sondern nur den Vergleich mit der beim Wasserdampf bestehenden Beziehung ausdrückt, gibt nur annähernde Resultate. Dieselbe stimmt innerhalb der Grenzen $p = 1$ bis 10^{at} noch am besten beim Quecksilber und Alkohol, wobei dann zu setzen ist:

$$\begin{aligned} \text{beim Quecksilber} & \dots\dots t_1 = 1.94 t + 163 \\ \text{und beim Alkohol} & \dots\dots t_1 = 0.912 t - 13. \end{aligned}$$

Für $p = 4.6$ Mm. ($t = 0$) resultirt dann aber nach diesen Formeln beim

$$\begin{aligned} \text{Quecksilber} & \dots\dots\dots t_1 = 163 \text{ statt } 152.3 \\ \text{und bei Alkohol} & \dots\dots\dots t_1 = -13 \text{ „ } -15^\circ \end{aligned}$$

Bei Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff sind die Abweichungen schon in den Grenzen von $p = 1$ bis 10^{at} erheblich. So ist nach Regnault

	t für Wasser	t_1 für SC
bei $p = 1$	100	46.25
5	152.22	105.86
10	180.31	139.97

Für $p = 1$ und 5 müsste also sein:

$$\begin{aligned} 46 \cdot 25 &= r + 100 q \\ 105 \cdot 86 &= r + 152 \cdot 22 q, \end{aligned}$$

woraus sich $r = -67.9$ und $q = 1.1415$ bestimmt. Hiernach folgt aber für $p = 10$ $t_1 = 137.92$ statt 139.97 , daher eine Differenz von 2.05° . Ähnliche Differenzen ergeben sich bei anderen Dämpfen.

Dass das Dühring'sche Gesetz überhaupt nur eine beiläufige Annäherung gibt, zeigt sich am besten bei Prüfung desselben in Bezug auf Kohlensäure. Es stimmt hier nämlich, so lange höhere Pressungen in Betracht gezogen werden, in sehr befriedigender Weise. So ist nach Regnault für

	t bei Wasser	t_1 bei Kohlens.
$p = 17 \cdot 11^{at}$ (13007 Mm.)	205.19	—25
26.76 (20340 „)	228.43	—10

woraus sich $t_1 = 0.6454 t - 157.43$ bestimmt.

Dies gibt für $p = 100$ oder $t = 315^\circ$ $t_1 = 45.87$, was mit dem Regnault'schen Werthe (45) auch bei dieser hohen Pressung noch ziemlich übereinstimmt. Zieht man jedoch die Pressung $p = 1$ in Betracht, wobei $t = 100$ ist, so würde nach der obigen Formel hierfür $t_1 = -92.9^\circ$ resultiren, wogegen der Siedepunkt der Kohlensäure nach Berthelot bei -78.2° und nach Pictet bei -80° liegt, demnach hier eine sehr beträchtliche Abweichung zu Tage tritt.

Übrigens können die von Regnault für die Kohlensäure bestimmten Constanten auch nur für höhere Pressungen benützt werden. Denn nach Regnault's Formel könnte der Druck von $p = 1$ bei gar keiner Temperatur der Kohlensäure eintreten, da hiernach bei $t = -104^\circ$ ein Minimum von $p = 2.40^{at}$ zum Vorschein kommt und von da ab für noch tiefere Temperaturen p wieder steigt, so z. B. für $t = -150^\circ$ bereits $p = 27$ wird.

Nach alledem ermangeln wir also augenscheinlich noch einer mit den Erfahrungsresultaten genügend übereinstimmenden Relation, welche die Beziehungen zwischen Spannung und Temperatur der Dämpfe in einfacher Weise ausdrücken würde.

Zeuner sagt in seinen „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie“, dass er sich hauptsächlich der Mühe der Berechnung seiner Tabellen unterzogen habe, „weil ein Vergleich gleichartiger Werthe der Tabellen für verschiedene Dämpfe möglicherweise allein schon auf ganz neue Beziehungen und auf die Entdeckung eines Gesetzes führen könne, welchem alle Dampfarten in gleicher Weise unterworfen sind.“

„Die Auffindung eines solchen Gesetzes“, bemerkt Zeuner, „ist überhaupt nur auf zwei Wegen denkbar: entweder dadurch, dass es gelingt, aus der inneren Constitution der Flüssigkeiten und Gasarten das Gesetz der Dampfbildung abzuleiten, oder dadurch, dass man die für verschiedene Dampfarten erhaltenen Versuchs- und Rechnungsresultate sorgfältig untereinander vergleicht.“

Ich habe auf dem letzten Wege eine bei allen Dampfarten in sehr befriedigender Weise zutreffende Beziehung aufgedeckt, welche sich allgemein sehr einfach schreibt:

$$t = a + b\sqrt{p} + \frac{c}{p}.$$

Man sieht, dass hiebei das dritte Glied $\frac{c}{p}$ mit steigender Spannung immer kleiner wird, so dass die Dämpfe, je höher ihre Pressung ist, um so genauer dem höchst einfachen Gesetze $t = a + bp^{0.25}$ folgen.

Der Werth von c ist überdies gerade bei der Gruppe von Dämpfen, bei welchen das Dühring'sche Gesetz am wenigsten zutrifft, wie bei Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther etc. verschwindend klein, so dass diese Dämpfe mit weit grösserer Genauigkeit dem Gesetze

$$t = a + bp^{0.25},$$

als der von Dühring angegebenen Formel

$$t_1 = a + bt$$

folgen. Das letzte Glied meiner Formel bildet also gewissermassen nur eine Correctur, deren Bedeutung vielleicht in der Folge noch näher erkannt werden wird. Wie ersichtlich, stellt diese Function $m = \frac{c}{p}$ die Gleichung² einer gleichseitigen Hyperbel dar,

deren Asymptoten mit den Coordinatenachsen zusammenfallen, und stimmt also in der Form mit der isothermischen Curve ($pv = \text{Const.}$) überein.

Für Pressungen unter $p = 1$ verlangt zwar obige Relation noch einer besonderen Correctur. Doch glaubt auch Zeuner, dass für so kleine Pressungen auch die Werthe, auf welche die mechanische Wärmetheorie führt, nicht ganz sicher sind, und da ich ebenfalls die Bedürfnisse der Technik vor allem ins Auge zu fassen beabsichtige, so beschränke ich mich nur auf Untersuchung der Beziehungen innerhalb der Grenzen von $p = 1$ bis 10, beziehentlich 1 bis 100^{at}.

Ich bringe nun die von mir für die verschiedenen Dämpfe gefundenen Formeln zur Mittheilung, und füge die darnach für verschiedene Spannungen resultirenden Temperaturen, sowie zum Vergleiche die Temperaturen nach Regnault (bei Kohlensäure auch nach anderen) bei:

$$\text{Wasserdampf: } t = 97 p^{0.25} + 8 - \frac{5}{p} \dots \text{I)}$$

	t nach I)	t nach Regnault	Differenz
für $p =$ 1	100	100	0
2	120.8	120.6	+0.2
3	134	133.9	+0.1
4	143.9	144	-0.1
5	152	152.2	-0.2
6	159	159.2	-0.2
7	165.1	165.3	-0.2
8	170.5	170.8	-0.3
9	175.5	175.8	-0.3
10	180	180.3	-0.3
15	198.6	198.8	-0.2
20	212.9	213	-0.1
28	230.9	230.9	0
40	251.8	—	—
70	288.5	—	—
100	314.7	—	—

$$\text{Kohlensäure: } t = 63 p^{0.25} - 154.5 + \frac{13.5}{p} \dots \text{II)}$$

	t nach II)	t nach	Differenz	
$p =$	1	-78	-78.2 Berthelot	+0.2
			-80 Pictet	+2
	2.08	-72	-70 "	-2
	3.90	-62.5	-60 "	-2.5
	4.60	-59.3	-59.4 Faraday	+0.1
	10.25	-40.5	-40 Pictet	-0.5
	17.11	-25.6	-25 Regnault	-0.6
	26.76	-10.7	-10 "	-0.7
	35.40	-0.4	0 "	-0.4
	46.05	+9.9	+10 "	-0.1
	58.83	+20.2	+20 "	+0.2
	73.84	+30.4	+30 "	+0.4
	91.03	+40.2	+40 "	+0.2
	100.41	+45	+45 "	0

$$\text{Quecksilber: } t = 190.5 p^{0.25} + 175 - \frac{8}{p} \dots \text{III)}$$

	t nach III)	t nach Regnault	Differenz	
$p =$	1	357.5	357.3	+0.2
	2	397.4	397.3	+0.1
	3	423	423	0
	4	442.4	442.5	-0.1
	5	458.2	458.3	-0.1
	6	471.8	471.9	-0.1
	7	483.7	483.7	0
	8	494.3	494.3	0
	9	504	504	0
	10	512.9	512.8	+0.1

¹ Mit Hilfe dieser Formel fand ich in Zeuner's Tabelle (Grundzüge, S. 255) zwei Rechnungsfehler. Die daselbst beim Quecksilber für $p = 9$ und 10 angegebenen Temperaturen von $t = 505.152$ und 513.907 entsprechen nämlich den Pressungen

$$p = 6940 \text{ und } 7700 \text{ Mm.}$$

$$\text{statt } 6840 \quad \text{"} \quad 7600 \quad \text{"}$$

$$\text{Alkohol: } t = 90 p^{0.25} - 8.2 - \frac{3.5}{p} \dots \text{IV)}$$

	t nach IV)	t nach Regnault	Differenz
$p = 1$	78.3	78.3	0
2	97.1	96.8	+0.3
3	109.1	108.8	+0.3
4	118.2	118	+0.2
5	125.7	125.5	+0.2
6	132	131.9	+0.1
7	137.7	137.6	+0.1
8	142.7	142.6	+0.1
9	147.3	147.3	0
10	151.5	151.5	0

$$\text{Äther: } t = 108 p^{0.25} - 72.5 \dots \text{V)}$$

	t nach V)	t nach Regnault	Differenz
$p = 1$	35.5	35	+0.5
2	55.9	55.9	0
3	69.6	69.6	0
4	80.2	80.2	0
5	89	89	0
6	96.5	96.5	0
7	103.1	103.1	0
8	109.1	109	+0.1
9	114.5	114.4	+0.1
10	119.5	119.4	+0.1

Aceton: $t = 112.5 p^{0.25} - 56 \dots$ VI)

	t nach VI)	t nach Regnault	Differenz
$p = 1$	56.5	56.3	+0.2
2	77.7	78	-0.3
3	92	92.3	-0.3
4	103.1	103.3	-0.2
5	112.2	112.3	-0.1
6	120	120.1	-0.1
7	127	127	0
8	133.2	133.2	0
9	138.8	138.8	0
10	144	144	0

Chloroform: $t = 118.5 p^{0.25} - 58.5 \dots$ VII)

	t nach VII	t nach Regnault	Differenz
$p = 1$	60	60.2	-0.2
2	82.4	82.6	-0.2
3	97.5	97.5	0
4	109	109	0
5	118.7	118.6	+0.1
6	126.9	126.8	+0.1
7	134.2	134.1	+0.1
8	140.8	140.7	+0.1
9	146.7	146.7	0
10	152.2	152.3	-0.1

Schwefelkohlenstoff: $t = 120 p^{0.25} - 73.5 \dots$ VIII)

	t nach VIII	t nach Regnault	Differenz
$p = 1$	46.5	46.3	+0.2
2	69.2	69.3	-0.1
3	84.4	84.4	0
4	96.2	96.2	0
5	105.9	105.9	0
6	114.3	114.2	+0.1
7	121.7	121.6	+0.1
8	128.3	128.3	0
9	134.3	134.3	0
10	139.9	139.9	0

Chlorkohlenstoff: $t = 130 p^{0.25} - 53.3 \dots$ IX)

	t nach IX	t nach Regnault	Differenz
$p = 1$	76.7	76.5	+0.2
2	101.3	101.4	-0.1
3	117.8	117.9	-0.1
4	130.5	130.5	0
5	141.1	141.2	-0.1
6	150.2	150.2	0
7	158.1	158.1	0
8	165.3	—	—
9	171.8	—	—
10	177.8	—	—

Die hier angegebenen Formeln mögen vielleicht hie und da noch Correcturen finden; ihre Grundform dürfte jedoch beibehalten werden, und es ist nicht unmöglich, dass damit ein Schritt weiter zur näheren Erkenntniss der Constitution der Dämpfe angebahnt wird.

Jedenfalls ist es auffallend, dass hier p wie in der von Zeuner für Wasserdampf aufgestellten Zustandsgleichung allgemein mit dem Exponent $\frac{x-1}{x} = \frac{1}{4}$ erscheint, wodurch es an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass der Werth von $x = \frac{4}{3}$, wie beim Wasserdampf, auch bei allen anderen Dämpfen zutrifft, wenn deren Zustandsgleichungen ihre richtige Form finden.
