

Messungen des Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasser und Wasserdampf

Measurement of the Joule-Thomson-Coefficient for Water and Steam

G. FRANZ, Bobingen und U. GRIGULL, München*

Zusammenfassung. Zur Messung des Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasser und Wasserdampf wurde eine Versuchsanlage errichtet. Die dabei verwendete Drosselstelle mit radialer Strömung des Mediums ermöglicht es, ein offenes, adiabates System experimentell zu verwirklichen. Messungen wurden im Wasser- und im Dampfgebiet bis 500 bar und 380 °C durchgeführt, wobei besonderes Gewicht auf die Messungen im kritischen Gebiet gelegt wurde. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den aus den international vereinbarten IFC-Gleichungssätzen berechneten Werten. Systematische Abweichungen im Dampfgebiet stimmen mit den Messungen anderer Autoren überein.

Abstract. An experimental apparatus was set up capable of measuring the Joule-Thomson-Coefficient of water and steam. The throttling-element used, with radial flow of the fluid provided the necessary open adiabatic system. The Joule-Thomson-Coefficient of water and steam was measured up to 500 bar and 380 °C. Special attention was given to the measurements in the critical region. The results agree with the values determined from the internationally stated IFC-Formulations. Systematic deviations in the vapour region agree with data found by other authors.

Formelzeichen

c_p Wärmekapazität bei konstantem Druck
 f freie Energie
 g freie Enthalpie
 h Enthalpie
 p Druck
 u innere Energie

v Volumen
 T Temperatur
 δ_h Joule-Thomson-Koeffizient
 δ_T isothermer Drosselkoeffizient
 Δp Druckdifferenz
 ΔT Temperaturdifferenz

Einleitung

Die meisten Zustandsgleichungen technisch interessierender Stoffe beruhen auf experimentell bestimmten Zustandsgrößen, da es zum heutigen Zeitpunkt noch nicht möglich ist, das thermodynamische Verhalten dieser Stoffe mit den Mitteln der statistischen Thermodynamik in der erforderlichen Genauigkeit vorzuberechnen. Die Meßgenauigkeit vieler Zustandsgrößen läßt sich nur mit großem Aufwand steigern. Aus den ersten Ableitungen der Zustandsgrößen lassen sich jedoch zusätzliche Informationen mit zum Teil geringeren Schwierigkeiten gewinnen, soweit die Differentialquotienten direkt gemessen werden können. Diese Möglichkeit bieten die Drosseleffekte, die von Joule und Thomson zwischen 1845 und 1854 bei den Bemühungen entdeckt wurden, das von Robert Mayer 1842 gefundene mechanische Wärmeäquivalent experimentell zu bestimmen [1, 2, 3, 4].

oder abgeführt und ändert sich beim Durchströmen die potentielle und kinetische Energie des Mediums nicht, so ist bei diesem Vorgang nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Enthalpie des Mediums vor und hinter dem System in jedem Fall gleich groß. Wird das Medium am freien Durchströmen des Systems gehindert, beispielsweise durch eine plötzliche Querschnittsverengung, so macht das Medium bei dieser „Drosselung“ eine isenthalpe Zustandsänderung durch.

Wird von den vielen Möglichkeiten einer Zustandsgleichung für das strömende Medium die Enthalpie als Funktion von Druck und Temperatur $h = h(p, T)$ angenommen, so ist für ein offenes, adiabates System

$$h = h(p, T) = \text{konst} \quad (1)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \cdot dT = 0 \quad (2)$$

oder

* Herrn Professor Dr. P. Grassmann zum 65. Geburtstag gewidmet.

1. Theoretische Betrachtungen

1.1 Definition der Drosselkoeffizienten

Durchströmt ein Medium ein offenes System und wird dem System dabei weder Arbeit noch Wärme zu-

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p} = \delta_h \quad (2a)$$

Der Differentialquotient $(\partial T/\partial p)_h$ ist der isenthalpe Drosselkoeffizient oder Joule-Thomson-Koeffizient δ_h . Er stellt die Abhängigkeit der Temperatur vom Druck eines Stoffes bei konstanter Enthalpie dar. Die beiden anderen in Gl. (2a) auftretenden Differentialquotienten sind $(\partial h/\partial T)_p = c_p$, die Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Druck und $(\partial h/\partial p)_T = \delta_T$, der isotherme Drosselkoeffizient.

1.2 Bedeutung der Drosselkoeffizienten für die Aufstellung von Zustandsgleichungen

Unter den vielen Größen, mit denen der Zustand eines Stoffes beschrieben werden kann, befinden sich einige mit Potentialcharakter, in Anlehnung an das Kräftepotential der Mechanik so gekennzeichnet, da ihre ersten Ableitungen nach einer Zustandsgröße wieder Zustandsgrößen ergeben. Innere Energie u , Enthalpie h , freie Enthalpie g und freie Energie f , die vier gebräuchlichen der sogenannten kalorischen Zustandsgrößen besitzen diese Kennzeichen. Durch Vergleich ihrer gemischten zweiten Ableitungen ergeben sich daraus die vier Maxwell-Beziehungen. Damit ist es möglich, von der Kenntnis eines der Potentiale im interessierenden Bereich ausgehend, sämtliche anderen Zustandsgrößen zu berechnen [38]. Dieser Nachprüfung der sog. „thermodynamischen Konsistenz“ sollten empirisch aufgestellte Zustandsgleichungen standhalten. Da hierbei Differentiationen auftreten und durch diese Rechenoperation in den Ausgangswerten enthaltene Ungenauigkeiten vergrößert werden, verspricht die Messung von Differentialquotienten eine sehr genaue Prüfung der Zustandsgleichungen. Diese Kontrolle für Wasser und Wasserdampf durchzuführen, war Ziel der vorliegenden Arbeit.

1.3 Bestehende Zustandsgleichungen für Wasser und Wasserdampf

Die Zustandsgleichung für reale Stoffe, die van der Waals zwischen 1902 und 1908 ausgehend von der Zustandsgleichung der idealen Gase aufstellte [36], bot die erste Möglichkeit, mit nur zwei experimentell zu bestimmenden Konstanten eine Gleichung für Wasser und Wasserdampf anzugeben. Der Wunsch nach höheren Genauigkeiten ließ die Zahl der Konstanten ansteigen. Die von Mollier 1925 veröffentlichte Gleichung hat sechs empirische Konstanten, die Koch'sche Gleichung von 1956 acht [36]. In neuerer Zeit wurden in Anlehnung an amerikanische Forscher physikalisch begründete Zustandsgleichungen verlassen, da rein empirische

Gleichungen mathematisch leichter zu handhaben sind. Den vorläufigen Abschluß erlangten diese Arbeiten durch die internationale Annahme zweier Gleichungssätze [7], "The 1967 IFC-Formulation for Industrial Use" [8] und "The 1968 IFC-Formulation for Scientific and General Use" [9]. Etwa gleichzeitig wurde von Keyes, Keenan, Hill und Moore [10] eine Gleichung $f = f(v, T)$ für das gesamte Einphasengebiet von flüssigem und dampfförmigem Wasser von 0 bis 1000 bar erarbeitet. Die drei Zustandsgleichungen wurden eingehend miteinander verglichen [11]. Dabei wurden neben den Zustandsgrößen auch 22 Differentialquotienten bestimmt und eine sehr gute Übereinstimmung gefunden. Die außerdem durchgeführte Nachprüfung der thermodynamischen Konsistenz zeigte, daß die international vereinbarten Gleichungssätze und die Gleichung von Keyes, Keenan, Hill und Moore bereits einen sehr hohen Grad an Gültigkeit und Richtigkeit besitzen.

2. Experimentelle Bestimmung der Drosselkoeffizienten – Überblick über frühere Arbeiten

Die Drosselkoeffizienten, stets gemessen als Differenzenquotienten

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \rightarrow \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_h \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \rightarrow \left(\frac{\Delta h}{\Delta p}\right)_T \quad (3)$$

wurden seit ihrer Entdeckung von sehr vielen Stoffen bestimmt. Zum Teil für die Korrektur und Kontrolle bestehender Zustandsgleichungen, zum anderen Teil zur Bestimmung genauer Daten von Kohlenwasserstoffen und Edelgasen zur Auslegung von Kälteanlagen, lassen sich bei allen Arbeiten zwei Tendenzen erkennen, eine immer exaktere Meßtechnik und ein Fortschreiten zu immer extremeren Drücken und Temperaturen.

Bei der Messung des Absolutdruckes wurde von Röhrenfeder-Manometern [18, 19, 23] ausschließlich zu Kolbenmanometern übergegangen [26, 28]. Bei der Differenzdruckmessung überwiegen direkt anzeigende Flüssigkeits-U-Rohr-Manometer, mit optischer Ablesung an Glaskapillaren bis 100 bar [18, 23] oder an Sichtschlitzen bis 1000 bar Gesamtdruck [27], oder mit elektrischer [15] oder magnetischer Ablesung [25] des Flüssigkeitsstandes.

Die Absoluttemperatur wurde lange Zeit mit Glaskthermometern gemessen [3, 24], meist werden jedoch ausschließlich elektrisch messende Temperaturfühler verwendet, Widerstandsthermometer oder Thermoelemente.

Die Meßgenauigkeiten liegen mit 0,5 mm Hg für den Differenzdruck und 2% für den Absolutdruck von Anfang an unverändert hoch, die Messung der Temperaturdifferenzen zeigt eine stetige Steigerung der Genauigkeiten [13, 28, 29, 30].

Die am meisten verwendeten Drosselstellen sind Drosselventile [4, 23, 24, 31]. Der Durchsatz ist hierbei leicht zu regeln, das in den engen Ventilspalten rasch strömende Medium wieder zu verzögern, bereitet jedoch Schwierigkeiten. Bei einzelnen freien Löchern [29] und Kapillaren [30] treten ähnliche Probleme auf, die bei porösen Materialien ganz verschwinden, bei gepreßter Baumwoll- und Seidenwatte, wie sie bereits Joule und Thomson verwendeten [4], bei Filz [18] oder bei Aluminiumoxid [28, 29].

Schwierig bleibt es, den Drosselvorgang wärmedicht zu halten. Die 1910 erstmals von Burnett und Roebuck [14] angegebene Möglichkeit, die Drosselstelle als porösen Zylinder auszubilden, der bis auf Randeffekte von selbst wärmedicht ist, war eine bemerkenswerte Lösung dieses Problems und wurde viel verwendet [19, 20, 21, 22, 25, 26, 29]. Sie wirft jedoch hinsichtlich der erforderlichen extremen Reinheit des Versuchsmediums weitere Fragen auf.

Messungen größeren Umfanges der Drosselkoeffizienten von Wasser und Wasserdampf wurden nach der Arbeit von Peake 1905 [12] von Kleinschmidt und Davis ab 1923 durchgeführt [19, 20, 21, 22]. Mit einem Zylinder aus porösem Korund wurde im Bereich von 1 bis 42 bar und von 160 bis 350 °C gemessen. Diese Werte, nach zwei Methoden, von Trueblood [16] und von Hoxter [17] korrigiert, stimmen mit den Ergebnissen aus den IFC Formulationen sehr gut überein.

Das California Institute of Technology plante bis 1958 Messungen des Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasserdampf bis 1000 bar und 800 °C [25, 26]. Die Anlage mit einem porösen Zylinder aus Aluminiumoxid als Drosselstelle ist deshalb bemerkenswert, weil im Gegensatz zu allen anderen Anlagen der Massenstrom durch eine achtstufige Kreiselpumpe bewirkt wird, die im heißen Teil, im Inneren des porösen Zylinders sitzt. Nach den Probemessungen wurden die Arbeiten wegen zu großer Korrosionsschwierigkeiten eingestellt.

Mit einer porösen Platte aus Aluminiumoxid machte Jüza 1963 [28] Versuche zwischen 1,2 und 1,8 bar und zwischen 130 und 190 °C. Die Werte zeigen zum Teil systematische Abweichungen gegenüber den Ergebnissen aus den IFC-Formulationen.

Vollständigkeitshalber seien noch die Messungen des isothermen Drosselkoeffizienten von Stribolt 1967 [31] bei 14 bar und zwischen 200 und 250 °C erwähnt. Die Drosselstelle für diese Versuche war ein Drosselventil.

3. Bau einer Versuchsanlage zur Messung des Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasser und Wasserdampf

Zur Messung des Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasser und Wasserdampf wurde eine Versuchsapparatur

mit offenem Kreislauf gebaut. Die ausschließliche Beschickung mit Frischwasser ist notwendig, da Wasser bei höheren Temperaturen chemisch sehr aktiv ist und unzulässig hohe Anreicherungen von Metall- und Metalloxid-Ionen, die seine Aktivität weiter steigern würden, unbedingt zu vermeiden sind. Messungen sind im Dampf- und im Flüssigkeitsgebiet möglich, die erreichbaren Höchstwerte von Druck und Temperatur sind 800 bar und 800 °C gleichzeitig.

3.1 Schema der Versuchsanordnung

Bild 1 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanlage. Von einem Vorratsbehälter aus strömt chemisch aufbereitetes Wasser, das in seinem Reinheitsgrad doppelt destilliertes Wasser übertrifft, einem Thermostaten von 60 l Fassungsvermögen zu, wo es erhitzt und dadurch weitgehend entgast wird. Durch einen Gegenstrom-Wärmeübertrager wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, strömt das Wasser über ein Filter einer Kolbenmembranpumpe mit 3 parallel arbeitenden Zylindern zu, die es auf den erforderlichen Druck bringt. Der Pumpe nachgeschaltet ist ein Hochdruckfilter, das gleichzeitig zur Dämpfung der von der Pumpe herrührenden Druckschwankungen dient. Daran anschließend folgt der Verdampfer, der in Form eines Strahlungskessels ausgebildet ist. Das Versuchsmedium besitzt danach die gewünschten Werte von Druck und Temperatur und gelangt in die Versuchskammer, wo

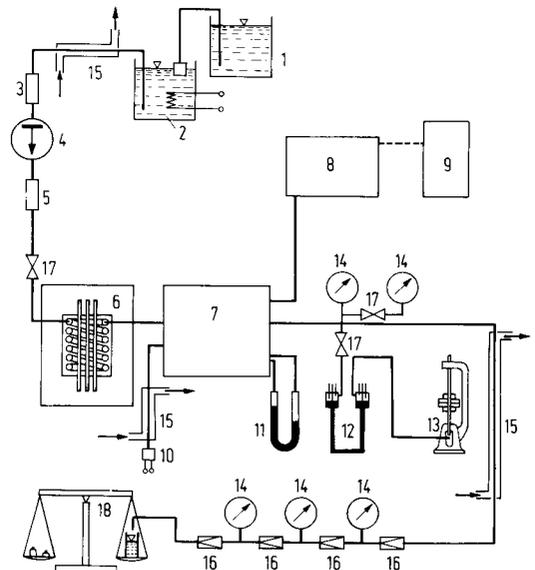


Bild 1. Schema der Versuchsanlage

- 1 Vorratsbehälter, 2 Thermostat, 3 Niederdruckfilter, 4 Pumpe, 5 Hochdruckfilter, 6 Verdampfer, 7 Druckkammer, 8 Kompensator, 9 Eichapparatur, 10 Anschluß d. Heizung, 11 Differenzdruck-Manometer, 12 Trenneinrichtung (Öl gegen Wasser), 13 Kolbenmanometer, 14 Röhrenfeder-Manometer, 15 Kühler, 16 Feinregulier-Ventil, 17 Absperrventil, 18 Balkenwaage zur Mengenstrom-Messung.

sein Druck in der Drosselstelle um einen kleinen Betrag Δp abgesenkt wird. Dabei werden die Druckdifferenz Δp , der Absolutdruck, sowie Ein- und Austrittstemperatur gemessen. Der an die Kammer anschließende Gegenstromkühler von 4 m Länge sorgt für eine Rückkühlung des Mediums auf Umgebungstemperatur. 4 Ventile mit nadelförmigen Ventilkegeln bewirken die Absenkung des Druckes auf Umgebungsdruck. Der Kreislauf endet bei der Meßeinrichtung für den Mengenstrom.

3.2 Die Förderpumpe

Zur Druckerzeugung und zum Fördern des Wassers durch die Versuchsanlage dient eine 3-fach-Kolbenmembran-Dosierpumpe. Von einer Exzenterwelle werden 3 parallel arbeitende Kolben angetrieben, die über eine Hydraulik-Flüssigkeit und eine Stahlmembrane das Volumen des Pumpenraumes vergrößern und verkleinern. Die Kolben erreichen den vorderen Umkehrpunkt in zeitlich gleichen Abständen nacheinander, wodurch die Druckschwankungen in der Apparatur sehr niedrig gehalten werden können.

3.3 Der Verdampfer

Zum Erhitzen, Verdampfen und Überhitzen des Wassers dient ein Strahlungskessel. Das Wasser durchströmt darin eine etwa 20 m lange Rohrschlange, die durch Strahlung von 3 elektrisch beheizten, in ihrem Zentrum befindlichen Stäben aus Siliziumkarbid erwärmt wird. Der Isolierung des Verdampfers nach außen dienen eine Schicht aus Schamottesteinen und rundum eine 0,5 m dicke Schicht aus Steinwolle. Die elektrische Energie wird über einen Spannungskonstanthalter und einen Regeltransformator geliefert, der von Hand geregelt wird. Die maximal mögliche Leistungsaufnahme beträgt 16 kW, womit bei einem Durchsatz von 10 kg/h das Wasser auf jede gewünschte Temperatur bis 800 °C gebracht werden kann.

3.4 Die Druckkammer

Die Druckkammer zur Aufnahme der Drosselstelle ist ein zylindrischer Raum von 50 mm Durchmesser und 60 mm Länge. Bei der Wandstärkenberechnung muß berücksichtigt werden, daß die Versuche in Druck- und Temperaturbereichen durchgeführt werden, in denen die Zeitabhängigkeit der Festigkeitswerte bereits eine große Rolle spielt. Als Werkstoff dient die Legierung Nimonic 90 [32], die von allen in Frage kommenden Materialien größte zeit- und temperaturabhängige Festigkeit bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit gegenüber Wasser besitzt. (Legierung: 50% Ni, 20% Co, 20% Cr, 2% Ti, 1% Al, 5% Fe, 1% Mn, 1% Si).

Einer der Flansche ist mit dem zylindrischen Teil in einem Stück belassen. An der Stirnseite dieses Bauteils befinden sich die Zuleitung des Versuchsmediums und die Ausgänge von zwei Schutzrohren für Thermoelemente, mit denen die Temperatur vor der Drosselung gemessen wird. Die Schutzrohre sind Röhren aus Chromnickelstahl, an einem Ende geschlossen und am anderen Ende mit der Apparatur verschweißt, so daß die Thermoelemente ohne druckfeste Durchführungen in die Apparatur geschoben werden können. Der Flansch, mit dem die Drosselstelle fest verbunden ist, trägt an der Außenseite die Anschlüsse für den Wasserantritt mit dem Schutzrohr für das Thermoelement zum Messen der Temperatur nach der Drosselung, für die Messung der Drücke vor und nach der Drosselstelle und für die Zuleitung einer Zusatzheizung, um die Apparatur in späteren Versuchen zum Messen des isothermen Drosselkoeffizienten verwenden zu können. Beide Teile der Druckkammer sind mit 6 Bolzen aus Nimonic 90 zusammengeschraubt, die Dichtung besteht aus Chromnickelstahl und ist selbstdichtend nach Bridgman [33] ausgeführt.

Auf der gesamten Länge der Druckkammer-Zylinderfläche ist eine Schutzheizung aufgebracht, die von Hand geregelt wird. Der weiteren Wärmeisolierung nach außen dienen 3 Zylinderschalen aus poliertem Rein nickelblech, die auch an den Stirnseiten geschlossen sind, eine 0,5 m dicke Schicht aus Steinwolle und eine Ummauerung mit Schamottesteinen. Alle Rohrleitungen der Anlage sind ebenfalls aus der Legierung Nimonic 90 gefertigt.

3.5 Die Drosselstelle

3.5.1 Prinzip

Die Bemühungen, ein offenes, adiabates System für eine Drosselung zu verwirklichen, scheitern daran, daß

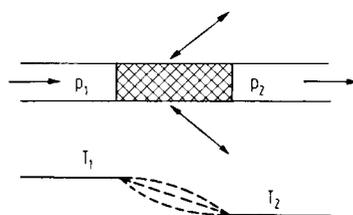


Bild 2. Wärmeaustausch der Drosselstelle mit der Umgebung und mögliche Temperaturverläufe während des Drosselvorganges

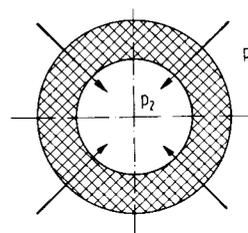


Bild 3. Zylindrische Drosselstelle

zur Auslegung einer exakten Schutzheizung keine Angaben über den Temperaturverlauf des Mediums während des Drosselungsvorganges gemacht werden können. Bild 2 zeigt einige mögliche dieser Temperaturverläufe. Der von Burnett und Roebuck gemachte Vorschlag [14] löst das Problem nur dann vollständig, wenn der in Bild 2 gezeigte Drosselpfropfen als Flächenelement einer frei im Raum schwebenden, porösen Kugel verstanden wird. Eine Modifikation hiervon, einen porösen Zylinder, zeigt Bild 3 im Prinzip. Abgesehen von den Effekten an den Stirnseiten ergaben sich bei Versuchen mit Wasserdampf mit porösen Zylindern große Schwierigkeiten, da bei höheren Temperaturen das Versuchsmedium nicht frei von Oxidpartikeln gehalten werden kann und diese Teilchen die porösen Zylinder in kürzester Zeit verstopfen [19, 20, 25, 26]. Grobporige Materialien verbieten sich, da bei genügender Durchlässigkeit und genügend großer Druckdifferenz die umzupumpenden Wassermengen unrealisierbar hoch werden. Bild 4 zeigt das Schema von Durchtrittsöffnungen definierter Größe, bei denen ein solches Verstopfen unmöglich ist, die jedoch eine radiale Strömung wie bei einem porösen Zylinder ermöglichen. Die Öffnungen entstehen dadurch, daß in die schneidenförmig ausgebildeten Stirnflächen eines Zylinders aus Nimonic 90 mit Hilfe von feinen Stahldrähten Kerben gedrückt werden und diese so vorbereiteten Zylinder mit Hilfe einer Spannvorrichtung zwischen zwei Platten gespannt werden. Bild 5 zeigt die nach diesem Schema für die vorliegende Arbeit gebaute Drosselstelle.

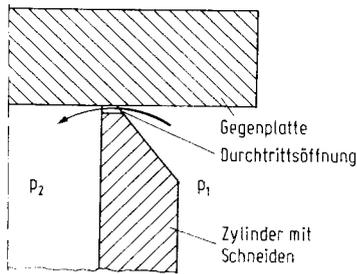


Bild 4. Schema für die Durchtrittsöffnungen der Drosselstelle

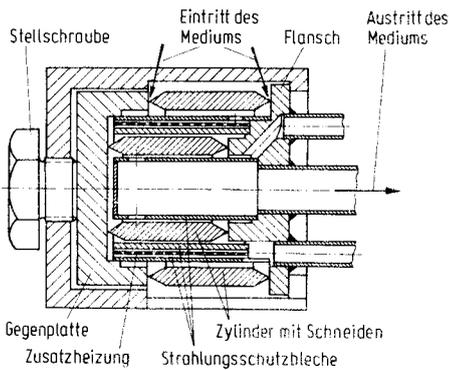


Bild 5. Zusammengebaute Drosselstelle

3.5.2 Funktion der eingebauten Drosselstelle:

Bild 6 zeigt die in die Druckkammer eingebaute Drosselstelle, aus Bild 7 ist die Strömungsführung in der Druckkammer ersichtlich. Nach dem Eintritt, der entlang der Schutzrohre für die Thermolemente erfolgt, um Fehlmessungen durch Wärmeableitung zu vermeiden, strömt das Medium, durch einen Strahlungsschutz-Zylinder aus poliertem Nimonic-Blech umgelenkt, an der Außenwand der Druckkammer entlang bis zum entgegengesetzten Ende, um danach im Innern des Strahlungsschutzzylinders zur Meßstelle für die Temperatur vor der Drosselung zu gelangen. Die darauf folgende Drosselstelle besteht aus 2 der beschriebenen, mit Durchtrittsöffnungen versehenen Nimonic-Zylinder. Dazwischen befindet sich die oben erwähnte Zusatzheizung, außerdem wird das Medium auf seinem Weg ins Zentrum der Drosselstelle, wo sich die Meßstelle für die Temperatur nach der Drosselung befindet, durch Strömungsbleche abgebremst und zur besseren Durchmischung mehrere Male umgelenkt. Das Wasser verläßt die Druckkammer wieder entlang des Schutz-

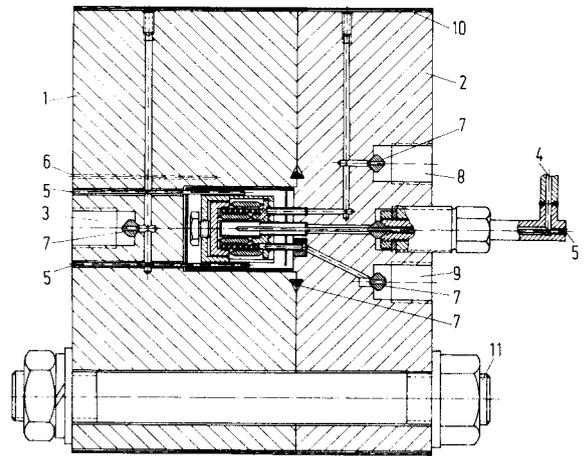


Bild 6. Druckkammer mit eingebauter Drosselstelle
1 Nimonic-Block mit ausgedrehter Druckkammer, 2 Flansch mit befestigter Drosselstelle, 3 Eintritt des Mediums, 4 Austritt des Mediums, 5 Schutzrohr für Thermolement, 6 Bohrung für Thermolement, 7 Dichtung, 8 Anschluß für Differenzdruckmanometer, 9 Anschluß für Heizung, 10 Schutzheizung, 11 Schraubenbolzen

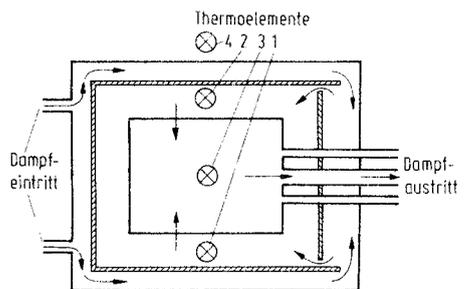


Bild 7. Schema der Strömungsführung in der Druckkammer

rohres für das dritte Thermoelement. Diese Strömungsführung und die Konstruktion der Drosselstelle haben den Vorteil, daß die Temperatur der Druckkammer (Thermoelement 4 in Bild 7) mit der Temperatur des eintretenden Mediums (Thermoelemente 1 und 2) nicht vollständig übereinstimmen muß und daß das Prinzip eines offenen, adiabaten Systems bis auf 2 Ausnahmen verwirklicht werden kann. Wenn Wärme zwischen ein- und austretendem Medium ausgetauscht wird, so geschieht dies in erster Linie zwischen Teilen des Mediums, dessen Temperatur noch nicht und Teilen des Mediums, dessen Temperatur bereits gemessen ist. Ausnahmen hiervon bilden Strahlungsaustausch zwischen Druckkammer und Drosselstelle und Wärmeleitung in zwei der drei Rohre, die der Befestigung am Flansch dienen. Das dritte Rohr, in dem das Wasser abfließt, kommt hierfür nicht in Frage. Durch Messungen mit verschiedenen Massenströmen \dot{m} durch die Anlage kann ein Mindestmassenstrom \dot{m}_{\min} gefunden werden, bei dem diese Fehler keine Rolle mehr spielen.

3.6. Rückkühlung und Druckabsenkung

Nach der Druckkammer erfolgt die Rückkühlung des Wassers in einem 4 m langen Gegenstrom-Wärmeübertrager, der mit Leitungswasser betrieben wird. Der Absenkung des Druckes dienen 4 hintereinandergeschaltete Feinregulierventile mit nadelförmigen Ventilkugeln.

4. Meßverfahren und Meßgenauigkeiten

4.1 Messung von Temperaturen und Temperaturdifferenzen

Alle Temperaturen werden mit Platin/Platin-13% Rhodium-Thermoelementen gemessen, deren Thermospannungen nach der Kompensationsmethode mit Hilfe eines sechseckigen Diesselhorst-Kompensators ermittelt werden. Da für die Messungen eine Anzeigenauigkeit von etwa 0,001 K erreicht werden soll, wird dem Galvanometer zur Anzeige des Kompensations-Abgleichs ein photoelektrischer Gleichstromverstärker vorgeschaltet. Damit ist eine Ablesegenauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-8}$ Volt möglich, was einer Temperaturdifferenz von $\pm 0,00125$ K entspricht.

Obwohl Pt-Pt/Rh-Thermoelemente gegenüber anderen Metallpaarungen je Grad Temperaturänderung eine etwa 10 mal kleinere Spannung abgeben, müssen sie für Präzisionsmessungen herangezogen werden, da sie die höchste Alterungsbeständigkeit haben und nahezu keine sog. parasitären Thermokräfte besitzen. Die einzelnen Elemente sind 1,5 m lang, die Drahtstärke beträgt 0,2 mm, die Drähte sind durch Zweilochperlen aus Aluminium-Oxid voneinander elektrisch isoliert. An der Meßstelle sind die Drähte nicht verlötet, sondern aus Gründen der Reinheit und der Temperaturbeanspruchung miteinander elektrisch verschweißt. Am Thermoelementen-Umschalter, einem Schalter mit selbstreini-

genden Schneidenkontakten und sehr kleinen Wärmekapazitäten aller Bauteile, sind alle Thermoelemente, auch das Vergleichselement, das sich auf der Temperatur von schmelzendem Eis befindet, symmetrisch angelötet. Dadurch teilen sich kleine Erwärmungen durch Reibung der Kontakte oder durch Wärmezufuhr durch die Schaltewelle allen Elementen gleichermaßen mit und verfälschen das Ergebnis nicht. Eines der Thermoelemente befindet sich mit dem Vergleichselement zusammen auf der Temperatur von schmelzendem Eis. Wird die Spannung dieses Elementes gemessen, so muß sie, da keine Temperaturdifferenz zum Vergleichselement vorhanden ist, der Summe aller im Stromkreis befindlichen, zusätzlichen Thermokräfte entsprechen. Da der Schalter wärmeisoliert ist und die Raumtemperatur sich über den Versuchszeitraum hinweg nicht ändert, ist diese Spannung für alle Elemente die gleiche. Sie wird bei der Auswertung entsprechend berücksichtigt.

Alle Meßleitungen sind fest verlegt und abgeschirmt, um Einflüsse von elektrischen Streufeldern von außen auszuschalten.

4.1.1 Eichung der Thermoelemente

Als Bezugsskala für die Temperaturmessungen dient die Internationale praktische Temperaturskala (IPTS) von 1968 [35]. Die Thermoelemente werden durch Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig geeichten Platin-Widerstandsthermometer in einem Flüssigkeitsbad kalibriert. Dieses Flüssigkeitsbad enthält bis 80 °C Wasser, bis 140 °C Öl und bis 630 °C ein geschmolzenes Salz, eine eutektische Mischung aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit. Widerstandsthermometer und Thermoelemente befinden sich dabei in genau passenden Bohrungen eines Silberklotzes, wie ihn Bild 8 zeigt, der direkt von der Salzschnmelze umgeben ist. Der Thermostat besitzt keine Temperaturregelung. Aufgrund einer eingestellten Heizleistung und der Wärmeverluste nach außen stellt sich im Bad eine konstante Temperatur ein. Da zwei

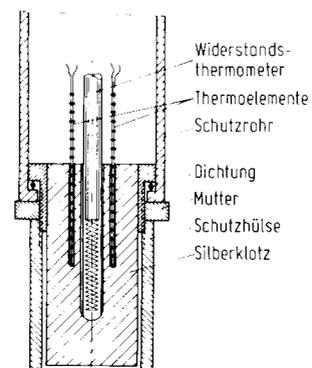


Bild 8. Einbau der Thermoelemente und des Widerstandsthermometers für die Eichung

derartige Systeme nicht ohne überhöhten Aufwand betrieben werden können, müssen Temperaturdifferenzen jeweils durch Subtraktion von zwei Absolutmessungen gebildet werden. Die Lage der Eichkurven der einzelnen Elemente zueinander rechtfertigt dies und läßt die Anzeigefehler als einzigen Fehler der Temperaturdifferenzmessung erscheinen.

Die Eichkurven werden als logarithmische Polynome 7. Grades von einem Digitalrechner bestimmt. Reproduzierbarkeit der Anzeigen von Widerstandsthermometer und Thermoelementen, Lage der Eichkurven zueinander und Alterungsbeständigkeit der Thermoelemente (zweimaliges Kalibrieren vor und nach der Durchführung der Versuche) ergeben als Genauigkeiten $\pm 0,03$ K für Absoluttemperaturen und $\pm 0,00125$ K für Temperaturdifferenzen.

4.2 Messung der Druckdifferenz an der Drosselstelle

Die Druckdifferenzen an der Drosselstelle werden mit einem Quecksilber-U-Rohr-Manometer gemessen. Die beiden Anschlußleitungen führen von der Druckkammer aus mit einem Gefälle von 2 cm auf 1 m Rohrlänge durch die Isolation der Apparatur, wodurch die Grenze dampfförmig-flüssig stabil fixiert ist. Das U-Rohr ist aus Chromnickelstahl gefertigt, einer der beiden Schenkel aus einer nichtmagnetisierbaren Legierung. Auf dem Quecksilber schwimmt in diesem Schenkel eine Stahlkugel. Ein gabelförmiger, auf einer leicht beweglichen Wippe befestigter Dauermagnet kann genau auf die Höhe des größten Durchmessers der Kugel eingestellt werden. Die Stellung des Magneten wird an einem Maßstab mit Nonius-Teilung abgelesen. Die Ablesegenauigkeit beträgt $\pm 0,2$ mm, die Einstellgenauigkeit des Magneten $\pm 0,3$ mm, so daß sich für die Druckdifferenz eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,5$ mm Quecksilbersäule ergibt.

4.3 Messung des Absolutdruckes

Der Druck in der Apparatur wird mit einem Kolbenmanometer mit rotierendem Kolben gemessen. Das Prinzip der Messung beruht darauf, daß der zu messende Druck mit einem anderen, von einem gewichtsbelasteten Kolben herrührenden Druck verglichen wird. Beide Drücke werden als gleich angesehen, wenn der Kolben eine gleichmäßige Sinkgeschwindigkeit erreicht, die von Leckverlusten herrührt und der Sinkgeschwindigkeit bei gleicher Gewichtsbelastung und abgeschlossener Meßleitung entspricht. Der Trennung des Öls im Kolbenmanometer vom Wasser der Apparatur dient ein Quecksilber-U-Rohr-Manometer mit elektrischer Anzeige des Quecksilberstandes. Manometerkorrekturen werden nach Empfehlungen des National Bureau of Standards durchgeführt [34]. Die Meßgenauigkeit ist vom Meßbereich abhängig, sie beträgt unterhalb 300 bar $\pm 0,005$ bar und zwischen 300 und 500 bar $\pm 0,016$ bar. Trotz dieser hohen Anzeige-

genauigkeit können Druckschwankungen, die von den Kolben der Förderpumpe herrühren, auch bei Versuchen im Wassergebiet nicht nachgewiesen werden. Der Betriebsüberwachung dienen zwei Röhrenfeder-Manometer, die dem Kolbenmanometer parallelgeschaltet sind.

4.4 Messung des Massenstroms

Der durch die Apparatur fließende Massenstrom wird durch Kondensatwägung bestimmt, wobei die Impulse zur Zeitmessung von den Durchgängen einer Balkenwaage durch die Gleichgewichtslage photoelektrisch ausgelöst werden.

5. Durchführung der Messungen

Bei konstanter Drehzahl und fest eingestelltem Hub der Förderpumpe wird der Druck in der Apparatur durch die Einstellung der vier Feinregulierventile am Ende der Anlage bestimmt. Da die Heizung des Verdampfers mit konstanter Spannung gespeist wird und der Durchsatz der Drosselstrecke nur von ihrer Geometrie und dem Zustand des Mediums abhängt, sind damit alle anderen Meßgrößen festgelegt. Auf die Schutzheizung der Druckkammer kann wegen des relativ kleinen Massenstromes durch die Anlage und der Wärmeverluste der Druckkammer nach außen und wegen des Strahlungsaustausches zwischen Drosselstelle und Druckkammer nicht verzichtet werden, obwohl die in Bild 7 gezeigte Strömungsführung in der Kammer dies erwarten ließe. Die Regelung dieser Heizung erfolgt von Hand über die Anzeige eines Thermoelementes (Thermoelement 4 in Bild 7).

Zur Ausschaltung von zufälligen Meßfehlern wird jeder Meßpunkt 10 mal gemessen, wobei jedesmal folgende Daten festgehalten werden: Absolutdruck, Differenzdruck, Ein- und Austrittstemperatur des Wassers, Temperatur der Druckkammerwand, Massenstrom, Barometerstand, elektrische Spannung von Verdampferheizung und Apparatur-Schutzheizung. Je nach Änderung von Druck und Temperatur zwischen den einzelnen Meßpunkten dauert das Einstellen des stationären Zustandes in der Apparatur zwischen 4 und 12 Stunden. Ein Dauerbetrieb der Anlage ist demnach unerlässlich.

Für die hier vorgelegten Ergebnisse wurden Messungen des isenthalpen Drosselkoeffizienten im Wassergebiet von 20 bis 84 °C und von 1 bis 500 bar durchgeführt, sowie im Dampfgebiet von 140 bis 380 °C und von 1 bis 400 bar, wobei auf die Messungen im kritischen Gebiet besonderer Wert gelegt wurde.

6. Fehlerbetrachtung

6.1 Auswirkung der Meßfehler

Mit Hilfe der IFC-Formulationen können folgende Abschätzungen getroffen werden:

1. Die Unsicherheit in der Messung der Absoluttemperatur von $\pm 0,03$ K führt zu Fehlmessungen des Joule-Thomson-Koeffizienten von $\pm 0,0001$ K/bar im Wassergebiet $\pm 0,0004$ K/bar im Dampfgebiet $\pm 0,02$ K/bar im kritischen und überkritischen Gebiet.

2. Die in den vorangegangenen Abschnitten angegebenen Meßfehler gelten dann in der angegebenen Höhe, wenn die Drosselung mit einer Druckdifferenz von 1 bar durchgeführt wird. Wegen der Krümmung der Linien konstanter Enthalpie im p, T-Diagramm muß Δp in vielen Bereichen wesentlich kleiner gewählt werden. Danach ergeben sich folgende Unsicherheiten (die δ_h -Werte sind Mittelwerte):

- im Wassergebiet mit $\Delta p = 1$ bar: $\delta_h = 0,01$ K/bar $\pm 25,1\%$
- im Dampfgebiet mit $\Delta p = 0,2$ bar: $\delta_h = 1$ K/bar $\pm 1,7\%$
- im Dampfgebiet und im kritischen Gebiet mit $\Delta p = 0,2$ bar: $\delta_h = 0,5$ K/bar $\pm 3\%$
- im überkritischen Gebiet mit $\Delta p = 0,5$ bar: $\delta_h = 0,14$ K/bar $\pm 5,1\%$.

6.2 Systematische Fehler

Ausgehend von der Vorstellung, daß Fehler durch Ausgleichsvorgänge bei unendlich großem Massenstrom durch eine Anlage gegen Null gehen müssen, hatte Trueblood [16] ein Korrekturverfahren angegeben, das nach Bild 9 für die vorliegenden Versuche angewendet werden kann. Der bei der Prüfung der Drosselstelle gefundene Mindestmassenstrom \dot{m}_{min} , von dem ab der Massenstrom keinen Einfluß mehr auf das Ergebnis hat, wurde für alle Meßbereiche bestimmt und für die meisten Messungen überschritten. Für Ausnahmen, für die dies nicht möglich war, kann angenommen werden, daß sich δ_h zwischen einer Messung mit zu niedrigem Massenstrom \dot{m}_{mess} und einer beim selben Zustand des Mediums gedachten Messung mit \dot{m}_{min} ebenso verändern muß wie bei der Bestimmung von \dot{m}_{min} . Dabei können die Exponentialkurven, denen diese Vorgänge gehorchen, durch Gerade ersetzt werden. Die so korrigierten Werte sind in den folgenden Tabellen mit einem * gekennzeichnet.

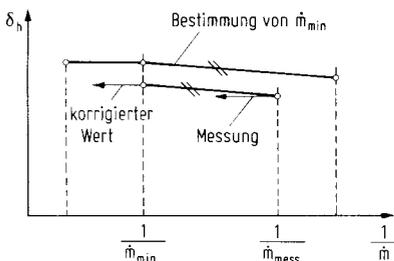


Bild 9. Korrekturverfahren

7. Auswertung der Messungen und Versuchsergebnisse

Wegen der geforderten Genauigkeiten und wegen der Vielzahl der Meßwerte wurde für die Auswertung eine elektronische Datenverarbeitungsanlage, ein Siemens-2002-Digitalrechner, herangezogen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt. Die darin angegebenen Abweichungen beziehen sich auf die IFC-Werte.

Tabelle 1. Messungen im Wassergebiet

T_{68} °C	p bar	δ_h K/bar	δ_{hIFC} K/bar	Abweichung %
19,705	1,283	-0,0163	-0,0224	-27,2
20,729	147,408	-0,0126	-0,0224	-43,9
20,762	197,308	-0,0176	-0,0224	-21,4
20,741	243,634	-0,0165	-0,0224	-26,2
41,605	1,220	-0,0240*	-0,0211	-13,7
44,487	200,569	-0,0137	-0,0210	-34,8
45,585	301,329	-0,0186	-0,0209	-11,0
45,042	350,223	-0,0230*	-0,0210	9,0
44,811	454,308	-0,0143	-0,0210	-31,9
47,546	500,672	-0,0154	-0,0209	-26,3
61,064	101,465	-0,0204	-0,0200	2,0
64,827	200,762	-0,0197	-0,0199	- 1,0
64,011	400,047	-0,0200*	-0,0201	- 0,5
67,447	499,585	-0,0143	-0,0200	-28,7
84,554	1,757	-0,0132	-0,0187	-29,6
86,347	1,832	-0,0182	-0,0187	- 2,1
83,702	1,833	-0,0189	-0,0186	1,0
83,094	1,484	-0,0198	-0,0186	0,7
83,737	102,604	-0,0205	-0,0188	8,3
83,259	201,164	-0,0202	-0,0190	6,1
83,989	301,115	-0,0191	-0,0191	± 0
83,995	402,144	-0,0197	-0,0193	2,1

8. Schlußbetrachtung

Der Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Werten aus den IFC-Formulationen zeigt, daß in weiten Bereichen Messungen und IFC-Werte im Rahmen der angegebenen Meßgenauigkeiten übereinstimmen. Auffallend ist im Dampfgebiet zwischen 220 und 340 °C eine negative Abweichung der Messungen um rund 5%. Eine solche eindeutige Abweichung über einen weiten Bereich kann mit Meßfehlern nicht mehr erklärt werden, ebenso nicht durch die durch das Korrekturverfahren ausgeschalteten systematischen Fehler. Die Vermutung, daß die Versuchsergebnisse in diesem Gebiet eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen als die IFC-Werte, wird durch die Versuche von Jüza [28] bestätigt. Diese 1963 veröffentlichten Werte, die die bisher neuesten Messungen des Joule-Thomson-Koeffizienten unabhängig von der Aufstellung der Gleichungssätze darstellen, zeigen im Bereich von 130 bis 190 °C bei 1,7 bar eine systematische Abweichung von den IFC-Werten von -5 bis -8%. Die Meßpunkte von

Tabelle 2. Messungen im Dampfgebiet

T ₆₈ °C	p bar	δ _h K/bar	δ _h IFC K/bar	Abwei- chung %
106,075	1,193	5,6426*	5,8223	- 3,1
220,407	21,639	2,2144	2,0721	6,7
220,538	21,635	2,2281	2,0705	7,6
240,982	31,782	1,6095	1,7471	- 7,8
241,276	31,795	1,7377	1,7438	- 0,4
250,104	1,023	1,6275	1,6437	- 1,0
250,126	1,023	1,5687	1,64434	- 4,5
254,203	41,346	1,5200	1,5627	- 2,7
256,035	41,455	1,4950*	1,5458	- 3,5
257,920	41,530	1,4646	1,5225	- 3,8
263,131	46,749	1,4480	1,4658	- 1,2
263,193	46,751	1,3879	1,4599	- 4,9
268,363	51,405	1,0471	1,3983	0,6
271,742	51,877	1,3310	1,3727	- 3,0
274,914	57,036	1,1846	1,3291	-10,3
280,251	61,600	1,2000*	1,2764	- 5,9
285,540	66,920	1,1283	1,2246	- 8,0
289,932	71,687	1,1774	1,1829	- 0,4
290,461	71,625	1,1159	1,1803	- 5,4
307,153	91,736	1,0020*	1,0349	- 3,2
324,833	116,540	0,8560*	0,8971	- 4,6
327,964	121,536	0,8195	0,8733	- 6,1
331,143	126,719	0,8010*	0,8494	- 5,7
331,665	126,680	0,8072	0,8479	- 4,8
334,029	131,569	0,7501	0,8278	- 9,3
337,116	136,668	0,7890*	0,8057	- 2,1
337,150	136,666	0,7540*	0,8057	- 6,4
339,909	141,738	0,7190*	0,7849	- 8,4
342,909	146,753	0,7731	0,7643	- 4,5
342,921	146,764	0,7000*	0,7642	- 8,4
350,569	161,643	0,7139	0,7074	0,9
350,535	161,671	0,6650	0,7073	- 5,9
353,156	166,719	0,6730	0,6885	- 2,2
353,182	166,719	0,6922	0,6884	0,6
355,463	171,569	0,6671	0,6708	- 0,5
355,464	171,585	0,6498	0,6708	- 3,1
360,407	181,770	0,6435	0,6370	1,2
365,874	191,985	0,5546	0,6064	- 8,5
366,191	192,010	0,5549	0,6075	- 8,6
371,747	206,951	0,5955	0,5550	7,2
373,445	212,029	0,5651	0,5365	5,6
373,745	3,932	0,8133	0,8330	- 2,4
375,604	217,069	0,5392	0,5224	3,2
376,370	219,779	0,5407	0,5108	5,9
376,439	220,722	0,4990*	0,5041	- 1,0
376,773	220,793	0,5162	0,5075	1,7
381,774	1,171	0,8147	0,8023	1,5

Jüza wurden nicht direkt nachgeprüft, da Messungen bei höheren Drücken und Temperaturen Ziel dieser Arbeit waren. Die Tendenz der Abweichung ist jedoch klar ersichtlich. Im übrigen Bereich zeigen die Messungen keine systematischen Abweichung von den IFC-Werten. Um hier zu eindeutigen Aussagen zu gelangen, müßte noch mehr Informationsmaterial vorliegen, damit die thermodynamische Konsistenz dieser dann

Tabelle 3. Messungen im kritischen und überkritischen Gebiet

T ₆₈ °C	p bar	δ _h K/bar	δ _h IFC K/bar	Abwei- chung %
365,184	220,810	0,1113	0,1143	-2,6
365,588	220,760	0,1085	0,1172	-7,4
365,594	220,759	0,1112	0,1117	-0,5
371,072	221,836	0,1689	0,1740	-2,9
372,662	220,398	0,2392	0,2257	5,9
373,365	220,426	0,2461	0,2632	-6,5
374,262	241,860	0,1464	0,1491	-1,8
374,466	232,131	0,1761	0,1859	-5,2
374,644	232,150	0,1962	0,1891	3,7
374,859	227,088	0,2203	0,2328	-5,3
375,408	271,844	0,1139	0,1090	4,5
376,259	251,884	0,1464	0,1451	0,9
377,839	401,952	0,0490	0,0526	-6,8

in Gleichungsform gebrachten Ergebnisse geprüft werden könnte. Überraschend ist die relativ sehr gute Bestätigung der IFC-Werte im kritischen Gebiet, obwohl bei der Aufstellung der Gleichungssätze wenig gesichertes Versuchsmaterial für diesen Bereich vorlag.

Die Durchführung und Auswertung der Versuche zeigt, daß es, wenn auch mit erheblichem Aufwand, möglich ist, den Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasser und Wasserdampf mit einer Genauigkeit zu messen, die es erlaubt, die bestehenden Zustandsgleichungen zu prüfen.

Derartige Versuche ergänzen die direkten Messungen von Druck, Volumen und Temperatur.

Literatur

1. Mayer, R.: Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur. Annalen der Chemie 42 (1842).
2. Joule, J. P.: On the Changes of Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air. The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Ser. 3, 26 (1845) 369/383.
3. Joule, J. P., Thomson, W.: On the Thermal Effects experienced by Air in rushing through small Apertures. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine, Ser. 4, 4 (1852) 481/492.
4. Thomson, W., Joule, J. P.: On the Thermal Effects of Fluids in Motion. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1853, 357/365, 1854, 321/364.
5. Keyes, F. G., Smith, L. B., Gerry, H. T.: Mechanical Engineering 57 (1935) 164.
6. Keenan, J. H., Keyes, F. G.: Thermodynamic Properties of Steam. New York 1936.
7. Grigull, U., Bach, J., Reimann, M.: Stand der internationalen Wasserdampfforschung. Brennstoff-Wärme-Kraft 21 (1969) 146/150.
8. The 1967 IFC Formulation for Industrial Use, issued by the International Formulation Committee of the Sixth International Conference on the Properties of Steam. Zu beziehen von der VDI-Fachgruppe Energietechnik, Düsseldorf.

9. The 1968 IFC-Formulation for Scientific and General Use, issued by the International Formulation Committee of the Sixth International Conference on the Properties of Steam. Zu beziehen von ASME, 348 East 47 Street, New York, N.Y.
10. Keyes, F. G., Keenan, J. H., Hill, P. G., Morre, J. G.: A Fundamental Equation for Liquid and Vapor Water. Report at the Seventh International Conference on the Properties of Steam, Tokyo, 1968.
11. Reimann, M., Meyer-Pittroff, R., Grigull, U.: Berechnung von Zustandsgrößen aus thermodynamisch konsistenten Zustandsgleichungen und Vergleich der Ergebnisse verschiedener Gleichungssysteme für Wasser und Wasserdampf. Brennstoff-Wärme-Kraft 22 (1970) 373/378.
12. Peake, A. H.: The Determination of the Specific Heat of Superheated Steam by Throttling and other Experiments. Proceedings of the Royal Society, Ser. A. 76 (1905) 185/205.
13. Bradley, W. P., Hale, C. F.: Expansion of Air at High Pressure. Physical Review 29 (1909) 261/269.
14. Burnett, E. S., Roebuck, J. R.: On a Radial Flow Porous Plug and Calorimeter. Physical Review 30 (1910) 529/531.
15. Vogel, E.: Der Joule-Thomson-Effekt von Luft und Sauerstoff. Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 108/109 (1911).
16. Trueblood, H. M.: The Joule-Thomson-Effekt in Superheated Steam. 1. Experimental Study of Heat-Leakage. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 52 (1917).
17. Hoxter, L. G.: The Joule-Thomson-Effekt for Air at Moderate Temperatures and Pressures. Physics Review, Ser. 2, 13 (1919) 438/479.
18. Hausen, H.: Der Thomson-Joule-Effekt. Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. 1926, Heft 274.
19. Kleinschmidt, R. V.: Progress in Steam Research. The Joule-Thomson-Effekt in Superheated Steam. Mechanical Engineering 45 (1923) 165/167.
20. Keenan, J. H.: Progress Report of the Development of Steam. Charts and Tables from the Harvard Throttling Experiments. Mechanical Engineering 48 (1926) 144/151.
21. Kleinschmidt, R. V.: Progress in Steam Research. Notes at the Steam Research Work Carried out at Harvard University. Mechanical Engineering 48 (1926), 155/157.
22. Davis, H. N., Keenan, J. H.: Recent Research on the Thermal Properties of Steam. Mechanical Engineering 51 (1929) 921/931.
23. Eucken, A., Clasius, K., Berger, W.: Eine Apparatur zur exakten Messung des isothermen Drossel-effektes bei verschiedenen Temperaturen und Drücken. Zeitschrift für technische Physik 13 (1932) 267/270.
24. Gusak, J. M.: Enthalpy Diagram of Nitrogen from 60 to 200 Atmospheres. Physikalsche Zeitschrift der UdSSR 11 (1937) 60/68.
25. Reamer, H. H., Richter, G. N., DeWitt, W. M., Sage, B. H.: Apparatus for the Experimental Study of the Thermodynamic Properties of Water. The American Society of Mechanical Engineers. 1957, Paper No. 57 - A - 266.
26. Richter, G. N., Sage, B. H.: Preliminary Values of the Joule-Thomson-Coefficient of Water. Chemical Engineering Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, Calif. 1960. Ms. 2993.1.
27. Mayinger, F.: Messungen der Viskosität von Wasser und Wasserdampf bis zu 700 °C und 800 at. Diss. Techn. Hochschule München, 1962.
28. Jůza, J., Kmoníček, V., Schovanec, K.: The Joule-Thomson-Effekt in Light and Heavy Water for the Range of 1,2 to 1,8 bar, 130 to 190 °C. Mechanical Engineering Research Institute for the Czechoslovak Academy of Sciences. Prague 1963.
29. Szillat, G.: Eine Anlage zur Messung von integralen Joule-Thomson-Effekten und ihre Überprüfung mit Luft. Diss. Techn. Hochschule Braunschweig, 1966.
30. Mather, A. E.: A Throttling Calorimeter for Direct Experimental Determination of the Effect of Pressure on Enthalpy. Diss. University of Michigan, Ann Arbor, 1967.
31. Stribolt, K. O., Lydersen, A.: Einfluß des Druckes auf die Enthalpie einiger Gase. Chemie-Ingenieur-Technik 39 (1967) 96/100.
32. The Nimonic-Series of High Temperature Alloys. Henry Wiggin a. Company Ltd., Publication No. 2358, 8th Edition 1961.
33. Bridgman, P. W.: The Physics of High Pressure. London: G. Bell and Sons, Ltd., (1958).
34. Cross, J. L.: Reduction of Data for Piston Gage Pressure Measurements. National Bureau of Standards, Monograph 65, 1963.
35. Comptes Rendus des Séances de la Treizième Conférence Générale des Poids et Mesures, Paris 10-16 Octobre 1967, 15 Octobre 1968.
36. Schmidt, E.: Thermodynamik. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer 1958.
37. Plank, R.: Handbuch der Kältetechnik, Bd. 2 Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer 1953.
38. Grigull, U.: Technische Thermodynamik. Sammlung Göschen, Berlin 1966, 2. Aufl. 1970.
39. Müller-Pouillet: Lehrbuch der Physik, Bd. 3, 1. Teil Braunschweig 1926.
40. Gehrtsen, C.: Physik. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer 1958.
41. Faltin, H.: Meßverfahren und Meßgeräte der Kraft- und Wärmewirtschaft. Halle 1950.

Dr.-Ing. G. Franz
 Farbwerke Hoechst AG Werk Bobingen
 Faserforschung
 D-89 Augsburg, Postfach 10 16 27 (Deutschland)

Prof. Dr.-Ing. U. Grigull
 Institut A für Thermodynamik
 der Technischen Universität München
 D-8 München 2, Arcisstr. 21 (Deutschland)

Eingegangen am 15. März 1971