

## Eine kanonische Zustandsgleichung für Kohlendioxid\*

### A Canonical Equation of State for Carbon Dioxide

R. MEYER-PITTRUFF und U. GRIGULL, München

**Zusammenfassung.** Es wird eine kanonische Zustandsgleichung für Kohlendioxid in der Form des Helmholtz-Potentials mitgeteilt, die mit einem Verfahren aufgestellt wurde, das die gleichzeitige Approximation verschiedenartiger Zustandsgrößen erlaubt. Zur Ermittlung der Vorgabewerte für die Approximation wurden Meßwerte sowie Werte bereits vorliegender Gleichungen verwendet. Außerdem werden einige Temperaturfunktionen für Zustandsgrößen an den Grenzkurven und im idealen Gaszustand angegeben. Der Verlauf einiger Zustandsgrößen von Kohlendioxid wird mit dem entsprechenden Verlauf bei Wasser bzw. Wasserdampf verglichen. Es zeigt sich eine überraschend gute qualitative Übereinstimmung.

**Abstract.** A canonical equation of state for carbon dioxide in the form of the Helmholtz function is presented which was established by means of a method allowing the simultaneous fitting of different properties. The data points which have to be fitted are based on experimental values as well as on values of still existing equations. Several temperature functions for properties along the boundary lines and in the ideal gaseous state are given. The behaviour of some properties of state of carbon dioxide is compared with that of water substance. A surprisingly good qualitative agreement is shown.

#### Formelzeichen und definierte Werte

A	Matrix
$a_{ij}$	Gleichungskoeffizienten
B	Vektor
$c_p$	isobare spezifische Wärmekapazität
$c_v$	isochore spezifische Wärmekapazität
f	spezifische freie Energie (Helmholtz-Funktion)
h	spezifische Enthalpie
i, j	Laufvariable
k	Isentropenexponent
p	Druck
t	Celsius-Temperatur ( $t = T - T_0$ mit $T_0 = 273.15$ K)
v	spezifisches Volumen
$z = p v / (R T)$	Realfaktor
$\delta_h$	isenthalper Drosselkoeffizient
$\delta_T$	isothermer Drosselkoeffizient
$\rho$	Dichte
IMAX	obere Grenze der Laufvariablen i
JMAX <sub>i</sub>	obere Grenze der Laufvariablen j (abhängig von i)
JMIN <sub>i</sub>	untere Grenze der Laufvariablen j (abhängig von i)
R	Gaskonstante
T	thermodynamische oder Kelvin-Temperatur

W	Bewertungsfaktor
a	Anstieg der Dampfdruckkurve
$\beta = p/p_k$	reduzierter Druck
$\theta = T/T_k$	reduzierte Temperatur
$\xi = \omega - 1$	transformierte reduzierte Dichte
$\tau = 1/\theta - 1$	transformierte reduzierte Temperatur
$\varphi = f \rho_k / p_k$	reduzierte spezifische freie Enthalpie
$\omega = \rho / \rho_k$	reduzierte Dichte
$I = R T_k \rho_k / p_k$	reduzierte Gaskonstante

#### Indizes

k	kritischer Zustand
tr	Zustand am Tripelpunkt
sub	Sublimationszustand
s	Sättigungszustand
'	flüssiger Sättigungszustand
"	gasförmiger Sättigungszustand
*	Zustand beim Normdruck $p^* = 1$ atm
o	idealer Gaszustand bei $p = 0$ oder $p = p^*$

#### Definierte Werte

$T_k = 304.19$ K
$p_k = 73.81$ bar
$\rho_k = 0.468$ g/cm <sup>3</sup>
$R = 0.1889184$ kJ/(kg K)

### 1. Einleitung

Zur Aufstellung von Zustandsgleichungen gibt es grundsätzlich zwei Methoden. Bei der „theoretischen“ Methode wird versucht, mit Hilfe der statistischen Mechanik aus dem Verhalten der einzelnen Atome und Moleküle eines Stoffes auf seine Eigenschaften zu schließen und daraus eine mathematische Beziehung

aufzustellen. Unter der „empirischen“ Methode versteht man die mathematische Beschreibung thermodynamischer Meßwerte, die das makroskopische Verhalten des Stoffes wiedergeben.

Zur Aufstellung von Zustandsgleichungen für reale Stoffe, deren Genauigkeit in einem größeren Bereich der von direkten Messungen entsprechen soll, kommt bisher nur die „empirische“ Methode in Frage, weil die Eigenschaften und die Wechselwirkungen der Atome und Moleküle noch zu wenig bekannt sind.

\* Herrn Professor Dr. Romano Gregorig gewidmet zum 65. Geburtstag.

2. Die Form der Zustandsgleichung

2.1 Die thermische Form

Die mathematische Form einer Zustandsgleichung und die Methode zur Bestimmung der unbekanntenen Gleichungskoeffizienten stehen in engem Zusammenhang. Bevor schnellrechnende elektronische Datenverarbeitungsanlagen zur Verfügung standen, war das Hauptproblem bei der Aufstellung einer Zustandsgleichung die Optimierung einer größeren Anzahl von unbekanntenen Gleichungskoeffizienten. Es ist deshalb seit van der Waals eine Vielzahl verschiedener Gleichungsformen vorgeschlagen worden, bei denen versucht wurde, durch Einführung ausgewählter Dichte- und Temperaturpotenzen oder spezieller Funktionen wie Exponential-, Potenz- und gebrochener Funktionen die Koeffizientenzahl möglichst gering zu halten.

Heute kann davon ausgegangen werden, daß sowohl zum Aufstellen wie auch zum Auswerten einer Zustandsgleichung eine EDV-Anlage zur Verfügung steht, so daß die Anzahl der Koeffizienten in den meisten Fällen von untergeordneter Bedeutung ist. Wichtiger ist demgegenüber, beim Aufstellen der Gleichung eine möglichst große Informationsmenge rationell verarbeiten zu können, d. h. möglichst viele Vorgabewerte verschiedener Zustandsgrößen und verschiedene Bedingungen, wie z. B. das Maxwell-Kriterium und die kritischen Bedingungen beim Aufstellen direkt berücksichtigen zu können.

Unter diesen Gesichtspunkten erscheint die 1965 von W. A. Stein [1] eingeführte Doppelpolynomform für die thermische Zustandsgleichung

$$z = p/(\rho RT) = \beta/(\omega I \theta) = 1 + \sum_{i=1}^{IMAX} \left( \sum_{j=JMIN_i}^{JMAX_i} a_{ij} \tau^{j-1} \right) \xi^{i-1} \quad (1)$$

am geeignetsten. Diese Gleichungsform ist eine Schreibweise der Virialdarstellung

$$z = 1 + B_1(\theta) \omega + B_2(\theta) \omega^2 + B_3(\theta) \omega^3 + \dots \quad (2)$$

mit endlicher Gliederzahl, wobei die Virialkoeffizienten ebenfalls in eine Reihe entwickelt sind. Nach dem Weierstraß'schen Approximationssatz läßt sich jede auf einem abgeschlossenen Intervall stetige Funktion beliebig genau durch Polynome approximieren; deshalb kann jede der bisher vorgeschlagenen thermischen Gleichungen mit den unabhängigen Veränderlichen Temperatur und Dichte in die Form (1) übergeführt werden.

Die auf den kritischen Punkt bezogenen Variablen  $\tau$  und  $\xi$  ermöglichen in einfacher Weise die Erfüllung der vier „klassischen“ kritischen Bedingungen

$$\begin{aligned} [\partial \beta(\theta, \omega) / \partial \omega]_{\theta=1; \omega=1} &= 0, \\ [\partial^2 \beta(\theta, \omega) / \partial \omega^2]_{\theta=1; \omega=1} &= 0, \\ \beta(\theta, \omega)_{\theta=1; \omega=1} &= 1 \text{ und} \\ [\partial \beta_s(\theta, \omega) / \partial \theta]_{\theta=1; \omega=1} &= \alpha_k \end{aligned} \quad (3)$$

durch entsprechende Vorgabe von vier Koeffizienten [1; 6].

2.2 Die kanonische Form

Die einfachste Möglichkeit zur thermodynamisch konsistenten Ableitung von weiteren Zustandsgleichungen aus einer Ausgangsgleichung bieten die thermodynamischen Potentiale, auch charakteristische oder kanonische Funktionen genannt. Aus ihnen lassen sich nur mit Hilfe ihrer Differentialquotienten die Gleichungen für alle weiteren Zustandsgrößen herleiten, ohne daß zusätzliche Angaben oder Integrationskonstanten benötigt werden [z. B. 2]. Es ist deshalb in jedem Fall günstig, die thermische Zustandsgleichung (1) in die entsprechende Form des Helmholtz-Potentiales  $\varphi$  überzuführen:

$$\begin{aligned} \varphi = f \rho_k / p_k = \varphi^0(\theta) + \\ + \theta I \left\{ \sum_{i=1}^{IMAX} \left( \sum_{j=JMIN_i}^{JMAX_i} a_{ij} \tau^{j-1} \right) \left[ \xi^i - (-1)^i / i + \right. \right. \\ \left. \left. + \ln(I \theta \omega p_k / p^*) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

$\varphi^0(\theta)$  ist die reduzierte spezifische freie Energie im definierten idealen Gaszustand beim Druck  $p^* = 1 \text{ atm}$ . Diese Funktion wird zusammen mit anderen reinen Temperaturfunktionen für  $\text{CO}_2$  im folgenden Abschnitt angegeben.

3. Einige Temperaturfunktionen für Kohlendioxid

3.1 Die spezifische freie Energie im idealen Gaszustand

Für die Umrechnung von thermischen Zustandsgleichungen in kalorische werden die entsprechenden kalorischen Größen im idealen Gaszustand als Integrationskonstanten benötigt. Diese Größen sind bei den Drücken  $p = 0$  oder  $p^* = 1 \text{ atm}$  definiert und nur von der Temperatur abhängig. Sie können aus spektroskopischen Daten mit hoher Genauigkeit berechnet werden und liegen vertafelt vor.

Die direkte Möglichkeit zur Aufstellung der Funktion  $\varphi^0(\theta)$ , entsprechende Tafelwerte zu approximieren, erwies sich als ungünstig, weil die Fehler in der zweiten Ableitung  $d^2 \varphi^0(\theta) / d\theta^2$  unzulässig groß wurden.

Es wurden deshalb zunächst die von Baehr und Mitarbeitern [39] angegebenen Werte von  $c_p^0$  für  $150 \leq T \leq 2000 \text{ K}$  approximiert. Durch anschließende

zweimalige Integration der Funktion  $c_p^0(\theta)$  ergab sich für die spezifische freie Energie im idealen Gaszustand beim Druck  $p^* = 1 \text{ atm}$

$$\varphi^0(\theta) = f^0(T) \cdot \rho_k/p_k = \sum_{i=0}^{10} a_i(1/\theta)^i + a_{11} \theta + a_{12} \ln \theta + a_{13} \theta \ln \theta \quad (5)$$

Werden entsprechend der Vereinbarung bei Wukalowitsch und Altunin [10] die Entropie und die Enthalpie von festem CO<sub>2</sub> bei 0 K gleich Null gesetzt, lauten die Koeffizienten

$a_0 = -7.778695399$	$a_7 = -12.41075399$
$a_1 = 32.56141329$	$a_8 = 3.369268962$
$a_2 = -12.98952314$	$a_9 = -0.5325934864$
$a_3 = -19.13941906$	$a_{10} = 0.03735060122$
$a_4 = 43.80890647$	$a_{11} = -56.92461259$
$a_5 = -45.26172084$	$a_{12} = -3.252689966$
$a_6 = 29.25896723$	$a_{13} = -28.11126314$

3.2 Die Dampfdruckkurve

Für den Dampfdruck wurde mit allen bekannten Meßwerten die Funktion

$$\ln \beta_s = 1/\theta \sum_{i=1}^6 a_i(1 - \theta)^i \quad (6)$$

mit den Koeffizienten

$a_1 = -6.994406739$	$a_4 = 565.5257795$
$a_2 = 9.479278269$	$a_5 = -1637.538583$
$a_3 = -98.17641981$	$a_6 = 1816.923842$

aufgestellt. Für die Ableitungen der Dampfdruckkurve im kritischen Punkt ergibt sich damit

$$\alpha_k = (\partial \beta_s / \partial \theta)_k = 6.9944 \quad \text{und} \quad (\partial^2 \beta_s / \partial \theta^2)_k = 34.9329$$

Als Temperatur des Tripelpunktes wird  $t_{tr} = -56.57^\circ\text{C}$  angenommen. Damit liefert die Funktion (6)  $p_{tr} = 5.1872 \text{ bar}$ .

3.3 Die Dichte an der Sättigungs- und Sublimationslinie

Für die Dichte von CO<sub>2</sub> im gasförmigen Sättigungszustand wurde unter Berücksichtigung aller bekannten Werte für  $\rho''$  die Temperaturfunktion

$$\omega'' = \rho''/\rho_k = b_1(1 - \theta)^{b_2} + \sum_{i=0}^4 a_i(1 - \theta)^i \quad (7)$$

aufgestellt mit den Koeffizienten

$b_1 = -1.690576666$	$b_2 = 0.32$
$a_0 = 1.0$	$a_3 = -11.76200085$
$a_1 = -0.2256847774$	$a_4 = 9.618251208$
$a_2 = 5.352113276$	

Die Form der Gl. (7) entspricht der 1969 von Golowskij und Zymarnij [13] angegebenen Funktion für  $\rho' = \rho'(T)$ , die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

Die einzigen bekannten Werte der Dichte im gasförmigen Sublimationszustand sind die Tafelwerte von Newitt et al. [40] und Wargaftik [41]. Diese Werte wurden approximiert mit der Funktion

$$\omega''_{sub} = \rho''_{sub}/\rho_k = \sum_{i=0}^7 a_i [(T_1 - T)/T_k]^i \quad (8)$$

mit  $T_1 = 216.11 \text{ K}$  und den Koeffizienten

$a_0 = 0.0295105963$	$a_4 = 113.7997360$
$a_1 = -0.6042040019$	$a_5 = -251.9531793$
$a_2 = 5.632825355$	$a_6 = 282.3392284$
$a_3 = -31.53692187$	$a_7 = -84.06395700$

4. Die Bestimmung der Koeffizienten der Zustandsgleichung

4.1 Das Approximationsverfahren

Bei dem Approximationsverfahren zur Bestimmung der unbekanntenen Gleichungskoeffizienten  $a_{ij}$  der Gl. (1) bzw. (4) handelt es sich um das allgemeine Problem, eine räumliche Fläche mathematisch zu beschreiben, die durch eine Menge von Stützwerten gegeben ist. Die Koeffizienten werden nach dem üblichen Kriterium optimiert, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum werden soll. Diese Bedingung führt bei Anwendung auf die thermische Gl. (1) zu einem linearen Gleichungssystem, das in abgekürzter Matrixschreibweise lautet

$$A \cdot a = B \quad (9)$$

Mit den Beziehungen der thermodynamischen Konsistenz besteht ein mathematischer Zusammenhang zwischen allen thermodynamischen Gleichgewichtszustandsgrößen. Es ist deshalb möglich, die unbekanntenen Gleichungskoeffizienten nicht nur durch Approximation einer Art von Vorgabewerten, sondern durch gleichzeitige Approximation verschiedenartiger Vorgabewerte zu bestimmen.

Besonders einfach ist die gleichzeitige Berücksichtigung von Vorgabewerten, deren Approximation nach der Bedingung der kleinsten Fehlerquadratsumme zu einem linearen Gleichungssystem zur Bestimmung der Koeffizienten  $a_{ij}$  führt. Dann besteht die Möglichkeit, die einzelnen Matrizengleichungen  $A_1 \cdot a = B_1$  unter Berücksichtigung von Bewertungsfaktoren  $W_i$  zu addieren

$$\begin{aligned} & (W_1 A_1 + W_2 A_2 + W_3 A_3 + \dots) \cdot a \\ & = W_1 B_1 + W_2 B_2 + W_3 B_3 + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

und das sich ergebende Gleichungssystem zu lösen. Darauf haben erstmals 1967 Schwarz [3], Wukalowitz und Mitarbeiter [4] sowie Hust und McCarty [5] hingewiesen. Die Vorteile dieser Methode gegenüber der bisher allgemein üblichen Approximation nur einer Art von Vorgabewerten (in der Regel p-v-T-Werten) sind im wesentlichen [6]:

- die Möglichkeit, eine größere Zahl von Daten und damit mehr Information verarbeiten zu können,
- eine bessere Korrelation der Daten,
- die Möglichkeit, auch für solche Stoffe eine Zustandsgleichung aufstellen zu können, für die zwar Meßwerte verschiedener Art, aber nur in geringer Anzahl vorliegen,
- durch strenge Beachtung der thermodynamischen Konsistenz beim Aufstellen der Zustandsgleichung Verbesserung der Genauigkeit der berechneten Größen,
- die Verbesserung der Möglichkeiten zur Extrapolation der Zustandsgleichung und
- die Möglichkeit zur näherungsweise Erfüllung spezieller Bedingungen, z. B. des Maxwell-Kriteriums.

Zu den Zustandsgrößen, deren Approximation in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte zu einem linearen Gleichungssystem für die Koeffizienten  $a_{ij}$  führt, gehören neben dem Druck die spezifische Enthalpie und die isochore spezifische Wärmekapazität. Ebenso führt die approximative Berücksichtigung des Maxwell-Kriteriums

$$-\int_{\omega=\omega'}^{\omega''} [\beta(\theta, \omega)/\omega^2] d\omega + \beta_s(1/\omega'' - 1/\omega') = 0 \quad (11)$$

mit  $\beta(\theta, \omega)$  gemäß der Zustandsgleichung (1) zu einem linearen Gleichungssystem.

Das neuentwickelte Verfahren, das die gemeinsame Approximation entsprechender Vorgabewerte erlaubt und zur Aufstellung der  $\text{CO}_2$ -Zustandsgleichung verwendet wurde, ist bereits in [6] ausführlich beschrieben worden.

Erste praktische Ansätze zur direkten Berücksichtigung verschiedenartiger Vorgabewerte bei der Approximation sind 1968 und 1970 gemacht worden bei der Aufstellung der Zustandsgleichungen von Keyes und

Mitarbeitern [7] für Wasser (MIT-Gleichung) und von Bender [8] für mehrere Stoffe. Bei diesen Gleichungen sind neben den p-v-T-Werten im ersten Fall auch Werte der Sättigungsenthalpien und im zweiten Fall auch das Maxwell-Kriterium approximiert worden. Nach Fertigstellung des rechnerischen Teiles der vorliegenden Arbeit wurde eine Gleichung von Altunin und Gadetzkiy [45] für  $\text{CO}_2$  bekannt, bei deren Approximation auch  $c_p$ -Werte und die Bedingung  $g'(T) = g''(T)$  verwendet worden sind.

#### 4.2 Die Ermittlung der Vorgabewerte für die Approximation

Für die Ermittlung der Vorgabewerte der Zustandsgrößen, die approximiert werden sollten, wurden nicht nur experimentelle Werte, sondern erstmals auch systematisch Werte bereits vorliegender Zustandsgleichungen verwendet.

Der Gültigkeitsbereich der aufzustellenden Gleichung für Kohlendioxid wurde so gewählt, daß er von der Sublimations- und der Eislinie, den Isothermen  $t_{\min} = -70^\circ\text{C}$  und  $t_{\max} = 1000^\circ\text{C}$  und der Isobare  $p_{\max} = 600$  bar eingeschlossen wird. Dieser Bereich wurde in ein Gitter eingeteilt, wobei die Gitterpunkte von den Schnittpunkten vorgegebener Isochoren und Isothermen sowie der Isochoren mit den Grenzkurven gebildet wurden. Es wurden 38 Isochoren und 167 Isothermen verwendet.

Eine Analyse der bereits veröffentlichten Zustandsgleichungen für  $\text{CO}_2$  ergab, daß sieben von ihnen zumindest in Teilbereichen als zuverlässig angesehen werden können. Mit diesen Gleichungen (s. Tabelle 1) wurden an den Gitterpunkten die Zustandsgrößen berechnet, die auch als Vorgabewerte dienen sollten, und zwar p, h und  $c_v$  in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte.

Weiter wurden alle bekannten zuverlässigen Meßwerte (s. Tabellen 2, 3 und 4) auf den jeweils am nächsten liegenden Gitterpunkt umgerechnet, indem mit einer der vorliegenden Zustandsgleichungen die entsprechende Zustandsgröße an Gitter- und Meßpunkt berechnet und die Differenz zwischen beiden zu dem Meßwert addiert wurde. Der Abstand der Gitterpunkte muß so klein gewählt werden, daß die Umrechnungsfehler wesentlich kleiner sind als die entsprechenden Meßgenauigkeiten.

Jeweils getrennt für die p-, h- und  $c_v$ -Werte wurden alle Gleichungs- und umgerechneten Meßwerte längs Isochoren nach Temperaturen geordnet, so daß alle Werte für den gleichen Gitterpunkt auf einfache Weise verglichen werden konnten. Bei einer sorgfältigen Fehleranalyse wurden alle Gleichungs- und Meßwerte ausgeschieden, die unsicher oder falsch erschienen.

Die Genauigkeit der einzelnen Werte ist exakt nicht zu beurteilen. Die Fehlerabschätzungen der Autoren von Meßwerten sind – wie die Erfahrung zeigt – nur

Tabelle 1. Die für die Ermittlung der Vorgabewerte benutzten Zustandsgleichungen

Autoren Literaturhinweis Jahr	Gültigkeitsbereich t in °C, p in bar $\rho$ in g/cm <sup>3</sup>
Stein [1] 1965	$t_{tr} \leq t \leq 742$ gasf. ( $-38 \leq t$ flüss.) $p \leq 3140$ $\rho \leq 1.213$
Wukalowitsch, Altunin [10, Kap. 5] 1965	$40 \leq t \leq 800$ $p \leq 600$ gasf.
Kesselman, Kotljarewskij, Afanasjew [11] 1965	$500 \leq t \leq \text{ca. } 3700$ $1 \leq p \leq 600$ gasf.
Kesselman, Kotljarewskij, Afanasjew [11] 1965	$0 \leq t \leq 527$ $1 \leq p \leq 1000$ gasf. u. flüss.
Rabinowitsch [12] 1968	$0 \leq t \leq 150$ $0 \leq p \leq 150$ $\rho \leq 0.81$ gasf. u. flüss.
Golowskij, Zymarnij [13] 1969	$p \leq 600$ $0.84 \leq \rho$ flüss.
Bender [8] 1970	$-50 \leq t \leq 800$ $p_{tr} \leq p \leq 500$ gasf. u. flüss.

Tabelle 2. Die für die Ermittlung der Vorgabewerte verwendeten Meßwerte des Druckes

Autoren Literaturhinweis Jahr	Zustandsbereich t in °C, p in bar	Anzahl der Meß- punkte
Jenkin [14] 1920	$-37 \leq t \leq 30$ $11 \leq p \leq 96$ flüss.	92
Cooper, Maass [15] 1930/31	$-30 \leq t \leq 75$ $0.33 \leq p \leq 1$ gasf.	77
Michels et al. [16; 17] 1935	$0 \leq t \leq 150$ $16 \leq p \leq 600$ (3000) flüss. u. gasf.	329

Tabelle 2. –Fortsetzung –

Autoren Literaturhinweis Jahr	Zustandsbereich t in °C, p in bar	Anzahl der Meß- punkte
Michels et al. [18] 1937	$2.8 \leq t \leq 40$ $36 \leq p \leq 100$ flüss. u. gasf.	153
MacCormack, Schneider [19] 1950	$0 \leq t \leq 600$ $1 \leq p \leq 51$ gasf.	52
Kendall, Sage [20] 1951	$4.4 \leq t \leq 238$ $14 \leq p \leq 600$ (690) flüss. u. gasf.	96
Wentorf [21] 1956	$31.02 \leq t \leq 31.10$ $73.68 \leq p \leq 73.93$ krit. Gebiet	106
Wukalowitsch, Altunin [22] 1959/61	$75 \leq t \leq 500$ $30 \leq p \leq 316$ gasf.	120
Wukalowitsch et al. [23] 1962/63	$40 \leq t \leq 750$ $9 \leq p \leq 590$ gasf.	351
Wukalowitsch et al. [24] 1968	$0 \leq t \leq 35$ $7 \leq p \leq 300$ flüss. u. gasf.	168
Wukalowitsch et al. [25] 1968	$28 \leq t \leq 35$ $49 \leq p \leq 300$ flüss. u. gasf.	38
Kirillin et al. [26] 1969	$160 \leq t \leq 200$ $19 \leq p \leq 578$ gasf.	21
Kirillin et al. [27] 1969	$10 \leq t \leq 35$ $19 \leq p \leq 539$ flüss. u. gasf.	39
Kirillin et al. [28] 1970	$-50 \leq t \leq 0$ $20 \leq p \leq 500$ flüss.	24
Popow, Sajapow [29] 1970	$-50 \leq t \leq 30$ $7 \leq p \leq 300$ flüss.	117
Golowskij, Zymarnij [30] 1969	$-50 \leq t \leq 30$ $9 \leq p \leq 600$ (639) flüss. u. gasf.	129

Tabelle 3. Die für die Ermittlung der Vorgabewerte verwendeten Meßwerte der spezifischen Enthalpie

Autoren Literaturhinweis Jahr	Zustandsbereich t in °C, p in bar	Anzahl der Meß- punkte
Roebuck et al. [31] und Wukalowitsch, Altunin [10, Kap. 3] 1942/1965	$50 \leq t \leq 300$ $10 \leq p \leq 200$ gasf.	51 <sup>1)</sup>
Koppel, Smith [32] 1960	$18 \leq t \leq 49$ $72 \leq p \leq 83$ flüss. u. gasf.	102
Wukalowitsch, Masalow [33] 1964	$150 \leq t \leq 500$ $24 \leq p \leq 219$ gasf.	135
Wukalowitsch, Masalow [34] 1966	$200 \leq t \leq 400$ $100 \leq p \leq 219$ gasf.	22
Gurejew in Wukalowitsch, Altunin [10, Kap. 3] 1965	$20 \leq t \leq 220$ $1 \leq p \leq 220$ gasf.	53 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Aus  $\delta_h$ -Messungen [31] berechnet von Wukalowitsch und Altunin [10, Kap. 3].

<sup>2)</sup> Aus  $c_p$ -Messungen berechnet von Gurejew.

Tabelle 4. Die für die Ermittlung der Vorgabewerte verwendeten Meßwerte der isochoren spezifischen Wärmekapazität

Autoren Literaturhinweis Jahr	Zustandsbereich t in °C, p in bar, $\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	Anzahl der Meß- punkte
Michels, Strijland [35] 1952	$23 \leq t \leq 40$ $59 \leq p \leq 177$ $0.266 \leq \rho \leq 0.818$ flüss. u. gasf.	49
Amirchanow et al. [36] 1961/62	$29 \leq t \leq 50$ $70 \leq p \leq 132$ $0.358 \leq \rho \leq 0.641$ flüss. u. gasf.	115
Amirchanow et al. [37] 1970	$14 \leq t \leq 120$ $50 \leq p \leq 302$ $0.500 \leq \rho \leq 0.831$ flüss. u. gasf.	121
Krüger [38] 1964	$11 \leq t \leq 54$ $47 \leq p \leq 129$ $0.150 \leq \rho \leq 0.850$ flüss. u. gasf.	(195) <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Berechnet aus den in [38] angegebenen Polynomen

als Anhaltswerte zu betrachten. Vor allem systematische Fehler bleiben oft unerkannt. Das einzige Kriterium, das zur Abschätzung der Genauigkeit von naturwissenschaftlichen Ausgangsdaten geeignet ist, ist das Kriterium der Übereinstimmung bzw. des gegenseitigen Vergleiches [9].

Die Analyse der Meß- und Gleichungswerte wurde deshalb mit Hilfe des gegenseitigen Vergleiches durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Einbeziehung von Gleichungswerten eine große Hilfe ist bzw. an den Stellen, wo entweder nur wenige Meßwerte vorliegen oder diese stark streuen, für die Analyse der Meßwerte sogar eine Notwendigkeit ist.

Gibt eine Zustandsgleichung in einem bestimmten Bereich die Mehrzahl der Meßwerte gut wieder, so ist es sinnvoll, von zwei gleichwertigen, aber voneinander abweichenden Meßwerten dem den Vorzug zu geben, der näher an dem Gleichungswert liegt. Noch bessere Vergleichsmöglichkeiten ergeben sich durch die Berücksichtigung mehrerer voneinander unabhängiger Zustandsgleichungen und weiterer aus ihnen thermodynamisch konsistent berechneter Zustandsgrößen, so daß es mit diesem Verfahren möglich ist, die gesamte für einen Stoff in einem bestimmten Bereich vorliegende Information an thermodynamischen Zustandsgrößen zu vergleichen und zu bewerten. Es können auf diese Weise sehr zuverlässig sowohl Mängel in den betrachteten Zustandsgleichungen als auch Fehler bei den Meßwerten festgestellt werden.

Bisher sind demgegenüber bei der Auswahl der Ausgangsdaten zur Aufstellung von Zustandsgleichungen jeweils nur Meßwerte einer Art untereinander korreliert worden.

Nach der Fehleranalyse wurden die verbliebenen Werte jeder Zustandsgröße auf jeder Isochore mit einem Ausgleichspolynom in Abhängigkeit von der Temperatur approximiert.

Der Polynomgrad wurde so gewählt, daß die Abweichungen von den Meß- und Gleichungswerten möglichst gering und nicht systematisch waren und das Polynom möglichst glatt verlief. Die Glattheit wurde mit Hilfe der ersten beiden Ableitungen nach der Temperatur kontrolliert.

Die Werte dieser Ausgleichspolynome wurden anschließend bei vorgegebenen Temperaturen als Vorgabewerte für die Approximation der Zustandsgleichung verwendet.

Die Temperaturstufung zur Berechnung der Vorgabewerte mit den Polynomen muß so klein gewählt werden, daß bei der Approximation der Zustandsgleichung keine unzulässigen Wellen auftreten können. Die Stufung braucht aber in der Regel nicht so klein zu sein wie zwischen den Gitterpunkten für die Meß- und Gleichungswerte, die zur Vermeidung von größeren

Tabelle 5. Die Koeffizienten der Zustandsgleichung

$A_{1,1} = -7.255582623000005 \cdot 10^{-01}$	$A_{7,1} = -3.652791893213157 \cdot 10^{-01}$
$A_{1,2} = +1.644629358000000 \cdot 10^{+00}$	$A_{7,2} = +1.537221051729843 \cdot 10^{+01}$
$A_{1,3} = +2.748938544069528 \cdot 10^{-01}$	$A_{7,3} = -1.018074644624394 \cdot 10^{+00}$
$A_{1,4} = +3.332417185072783 \cdot 10^{+00}$	$A_{7,4} = -7.691687244989103 \cdot 10^{+02}$
$A_{1,5} = -2.265749847509021 \cdot 10^{+01}$	$A_{7,5} = +1.526709801303122 \cdot 10^{+03}$
$A_{1,6} = +4.69587685334291 \cdot 10^{+01}$	$A_{7,6} = +1.382162003378821 \cdot 10^{+03}$
$A_{1,7} = -3.309564070186976 \cdot 10^{+01}$	$A_{7,7} = -1.576804649366227 \cdot 10^{+03}$
$A_{2,1} = +4.511165245000003 \cdot 10^{-01}$	$A_{8,1} = -2.900738613060464 \cdot 10^{-02}$
$A_{2,2} = -1.223653777703678 \cdot 10^{+00}$	$A_{8,2} = -2.060335460137987 \cdot 10^{+00}$
$A_{2,3} = +6.098198112820256 \cdot 10^{+00}$	$A_{8,3} = -6.882968059200909 \cdot 10^{+01}$
$A_{2,4} = -1.318332195044631 \cdot 10^{+01}$	$A_{8,4} = +3.172179289823880 \cdot 10^{+00}$
$A_{2,5} = -3.410829611977331 \cdot 10^{+01}$	$A_{8,5} = +1.734257176840323 \cdot 10^{+03}$
$A_{2,6} = +1.916679965742631 \cdot 10^{+02}$	$A_{8,6} = -1.717619838729269 \cdot 10^{+03}$
$A_{2,7} = -2.080078080240134 \cdot 10^{+02}$	$A_{8,7} = -6.052928226056968 \cdot 10^{+02}$
$A_{3,1} = -1.766747868000001 \cdot 10^{-01}$	$A_{9,1} = +3.940323391674495 \cdot 10^{-01}$
$A_{3,2} = +2.849061822614361 \cdot 10^{+00}$	$A_{9,2} = -1.351220270115385 \cdot 10^{+01}$
$A_{3,3} = -5.424313100108810 \cdot 10^{+00}$	$A_{9,3} = -1.354433626386301 \cdot 10^{+01}$
$A_{3,4} = -7.613710499138016 \cdot 10^{+01}$	$A_{9,4} = +6.715165975493813 \cdot 10^{+02}$
$A_{3,5} = +3.409273802395455 \cdot 10^{+02}$	$A_{9,5} = -9.564145227992018 \cdot 10^{+02}$
$A_{3,6} = -2.908728874427381 \cdot 10^{+02}$	$A_{9,6} = -1.138333085393111 \cdot 10^{+03}$
$A_{3,7} = -1.802815537341461 \cdot 10^{+02}$	$A_{9,7} = +7.009394333064156 \cdot 10^{+02}$
$A_{4,1} = -2.433957496832573 \cdot 10^{-02}$	$A_{10,1} = -1.215022631860422 \cdot 10^{-01}$
$A_{4,2} = +2.101326482391006 \cdot 10^{+00}$	$A_{10,2} = +4.017929169063201 \cdot 10^{+00}$
$A_{4,3} = -2.430683019406319 \cdot 10^{+01}$	$A_{10,3} = +4.404399361931212 \cdot 10^{+01}$
$A_{4,4} = +1.696127910858199 \cdot 10^{+01}$	$A_{10,4} = -8.906205321068596 \cdot 10^{+01}$
$A_{4,5} = +5.748822200056920 \cdot 10^{+02}$	$A_{10,5} = -6.246440164034989 \cdot 10^{+02}$
$A_{4,6} = -1.548742972852348 \cdot 10^{+03}$	$A_{10,6} = +3.804267035073401 \cdot 10^{+02}$
$A_{4,7} = +7.934702198575193 \cdot 10^{+02}$	$A_{10,7} = +1.664654562898615 \cdot 10^{+02}$
$A_{5,1} = +3.035098096419812 \cdot 10^{-01}$	$A_{11,1} = -1.829255640561099 \cdot 10^{-01}$
$A_{5,2} = -8.453881443906765 \cdot 10^{+00}$	$A_{11,2} = +4.583667414993270 \cdot 10^{+00}$
$A_{5,3} = +1.056508717312967 \cdot 10^{+01}$	$A_{11,3} = +8.197896779069237 \cdot 10^{+00}$
$A_{5,4} = +3.829782654397791 \cdot 10^{+02}$	$A_{11,4} = -2.138053631005500 \cdot 10^{+02}$
$A_{5,5} = -1.132535244664353 \cdot 10^{+03}$	$A_{11,5} = +2.530182351000076 \cdot 10^{+02}$
$A_{5,6} = -2.054325587599171 \cdot 10^{+02}$	$A_{11,6} = +2.959898444535780 \cdot 10^{+02}$
$A_{5,7} = +1.450581505459586 \cdot 10^{+03}$	$A_{11,7} = -1.776904486587084 \cdot 10^{+02}$
$A_{6,1} = +1.427502346405910 \cdot 10^{-01}$	$A_{12,1} = +9.681945044307644 \cdot 10^{-02}$
$A_{6,2} = -1.483898053803748 \cdot 10^{+00}$	$A_{12,2} = -1.907741836657636 \cdot 10^{+00}$
$A_{6,3} = +5.520899384202239 \cdot 10^{+01}$	$A_{12,3} = -1.147678436239124 \cdot 10^{+01}$
$A_{6,4} = +1.820576245468045 \cdot 10^{+01}$	$A_{12,4} = +6.198307925506220 \cdot 10^{+01}$
$A_{6,5} = -1.671821244243629 \cdot 10^{+03}$	$A_{12,5} = +3.126175690695654 \cdot 10^{+01}$
$A_{6,6} = +2.830000871503652 \cdot 10^{+03}$	$A_{12,6} = -4.630307603925863 \cdot 10^{+01}$
$A_{6,7} = -1.863146343907891 \cdot 10^{+01}$	$A_{12,7} = +5.631582297516517 \cdot 10^{+01}$

Fehlern bei der Umrechnung der Meßwerte auf diese Punkte sehr eng zusammenliegen müssen.

Es wäre auch möglich, die auf jeder Isochore nach der Fehleranalyse verbliebenen Meß- und Gleichungswerte direkt zur Approximation der Zustandsgleichung zu verwenden. Der Weg über die Ausgleichspolynome bewirkt jedoch eine nochmalige Glättung der Ausgangswerte und vor allem eine wesentliche Verringerung des Zahlenmaterials, das bei der Approximation verarbeitet werden muß.

Die Vorgabewerte für die approximative Berücksichtigung des Maxwell-Kriteriums wurden gemäß der Beziehung (11) mit Hilfe der Temperaturfunktionen  $\beta_s(T)$ ,  $\omega'(T)$  und  $\omega''(T)$  berechnet, die für CO<sub>2</sub> in den Abschnitten 3.2 und 3.3 angegeben sind.

Zur Approximation der CO<sub>2</sub>-Zustandsgleichung wurden 1273 Vorgabewerte für den Druck verwendet, je 847 für die spezifische Enthalpie und die isochore spezifische Wärmekapazität sowie 210 für das Maxwell-Kriterium.

4.3 Die Koeffizienten der Zustandsgleichung

Von den untersuchten Varianten der Polynomgrade der Doppelpolynomform (1) bzw. (4) ergaben  $IMAX = 12$ ,  $JMIN_i = 1$  (für alle  $i$ ) und  $JMAX_i = 7$  (ebenfalls für alle  $i$ ) die beste Wiedergabe der Vorgabewerte.

Die entsprechenden Gleichungskoeffizienten  $a_{ij}$  zeigt die Tabelle 5. Die Koeffizienten sind mit 16 gültigen Ziffern angegeben. Es ist jedoch im allgemeinen möglich, mit wesentlich weniger Ziffern zu rechnen. Noch bei neun gültigen Ziffern sind die numerischen Abweichungen bei den  $p$ -,  $h$ - und  $c_v$ -Werten im Vergleich zu den mit 16 Stellen berechneten ohne physikalische Bedeutung. Selbst bei fünf Ziffern sind die Ergebnisse für  $\rho < 1.10 \text{ g/cm}^3$  noch sinnvoll.

5. Ergebnisse der Zustandsgleichung

5.1 Die Beurteilung der Zustandsgleichung und der Vergleich mit Meßwerten

Folgende Kriterien können zur Beurteilung einer Zustandsgleichung dienen:

- a) Die Gleichung soll alle Zustandsgrößen, die durch zuverlässige Messungen belegt sind, innerhalb deren Streuung oder Meßgenauigkeit wiedergeben.
- b) Randbedingungen wie das Maxwell-Kriterium oder der zweite Virialkoeffizient sowie der kritische und der Tripelpunkt müssen befriedigend wiedergegeben werden.
- c) Alle Zustandsgrößen einschließlich derjenigen, in deren Berechnung zweite Ableitungen des Ausgangspotentials eingehen, wie z. B. die Wärmekapazitäten, sollen glatt und ohne unmotiviert Wellen verlaufen.

Die vorgelegte Zustandsgleichung für  $\text{CO}_2$  erfüllt diese Bedingungen.

Bei Vergleichen zwischen Meß- und Gleichungswerten werden häufig mittlere Abweichungen angegeben. Doch in diese Angaben geht auch die Streuung der Meßwerte untereinander ein, außerdem ist daraus nicht ersichtlich, ob die Abweichungen zufällig oder systematisch sind, so daß damit allgemeine Aussagen über die Lage der Zustandsgleichung zu den Meßwerten nicht möglich sind. Im folgenden werden deshalb die maximalen Abweichungen der Werte der Zustandsgleichung in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte von den  $p$ -,  $h$ - und  $c_v$ -Meßwerten, die zur Berechnung der Approximationsvorgabewerte verwendet wurden sowie von den neueren  $c_p$ -Meßwerten angegeben.

Beim Druck treten die größten Abweichungen im Flüssigkeitsgebiet auf und erreichen für  $t < -20^\circ\text{C}$  30 bis 50%, für  $-20 < t < 0^\circ\text{C}$  10 bis 15% und für  $t > 0^\circ\text{C}$  4% (10% verglichen mit [18]). Wegen der geringen Kompressibilität im Flüssigkeitsgebiet streuen die Druckmeßwerte in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte in diesen großen Bereichen. Im gasförmigen Gebiet liegen die maximalen Abweichungen für  $p < 50 \text{ bar}$  bei 3‰ und für  $p > 50 \text{ bar}$  bei 7‰.

Die Abweichungen bezüglich der spezifischen Enthalpie liegen für  $p < 50 \text{ bar}$  unter 1‰ und erreichen bei höheren Drücken 6‰ (10‰ verglichen mit [32]).

Für die isochore und die isobare Wärmekapazität liegen die maximalen Abweichungen zwischen den Meßwerten und den Werten der Zustandsgleichung in den Gebieten, wo sich diese Größen stark ändern, bei 30 bis 40%, sonst unter 10%.

Zur Nachprüfung des Maxwell-Kriteriums wurden die Differenzen zwischen den Werten der spezifischen

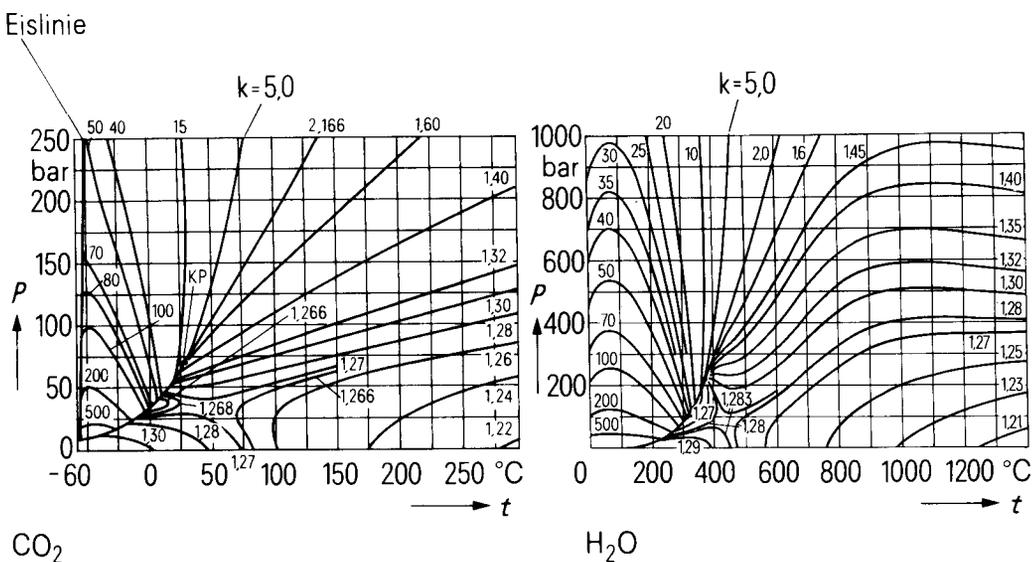


Bild 1. Der Isentropenexponent  $k$  von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$

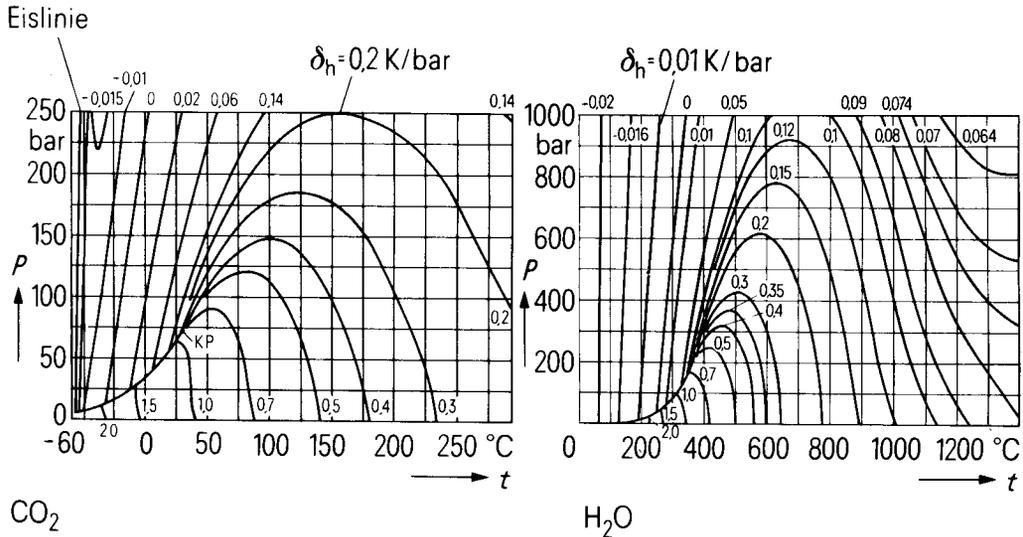


Bild 2. Der isenthalpe Drosselkoeffizient  $\delta_h$  von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$

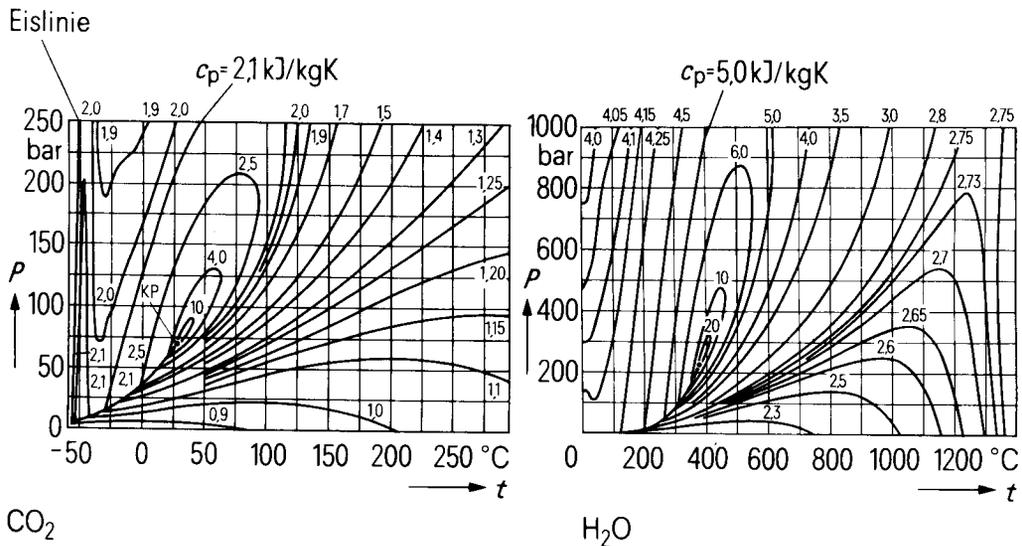


Bild 3. Die isobare spezifische Wärmekapazität  $c_p$  von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$

freien Enthalpie im flüssigen und gasförmigen Sättigungszustand ermittelt, die sich bei vorgegebenen Temperaturen mit dem Dampfdruck der Gl. (6) ergeben. Diese Differenzen sind für praktische Rechnungen vernachlässigbar klein und erreichen am Tripelpunkt mit  $0.042 \text{ kJ/kg}$  ihren größten Wert.

5.2 Der qualitative Vergleich zwischen einigen Zustandsgrößen von Kohlendioxid und Wasser bzw. Wasserdampf

Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehungen lassen sich aus jeder Zustandsgleichung zwischen drei Gleichgewichtszustandsgrößen Zustandsgleichungen für alle weiteren Zustandsgrößen herleiten. Über die Fehler, die bei dieser Herleitung aufgrund der Fehler der Aus-

gangsgleichung auftreten können, ist noch keine theoretische Abschätzung bekannt geworden. Deshalb können diese Fehler bisher nur mit Hilfe des Vergleiches mit entsprechenden Meßwerten oder mit den Ergebnissen anderer Zustandsgleichungen beurteilt werden. Wenn Meßwerte fehlen, ist nur der Vergleich zwischen berechneten Werten möglich.

Die Ergebnisse verschiedener Zustandsgleichungen wurden erstmals systematisch 1970 von Reimann, Meyer-Pittroff und Grigull [4] verglichen. Sie berechneten die gebräuchlichsten Zustandsgrößen mit den beiden IFC-Formulationen [42; 44] und der Gleichung von Keyes et al. (MIT-Gleichung) [7] für Wasser und Wasserdampf und stellten sowohl für die Wärmekapazitäten  $c_p$  und  $c_v$  als auch für die Zustandsgrößen Isen-

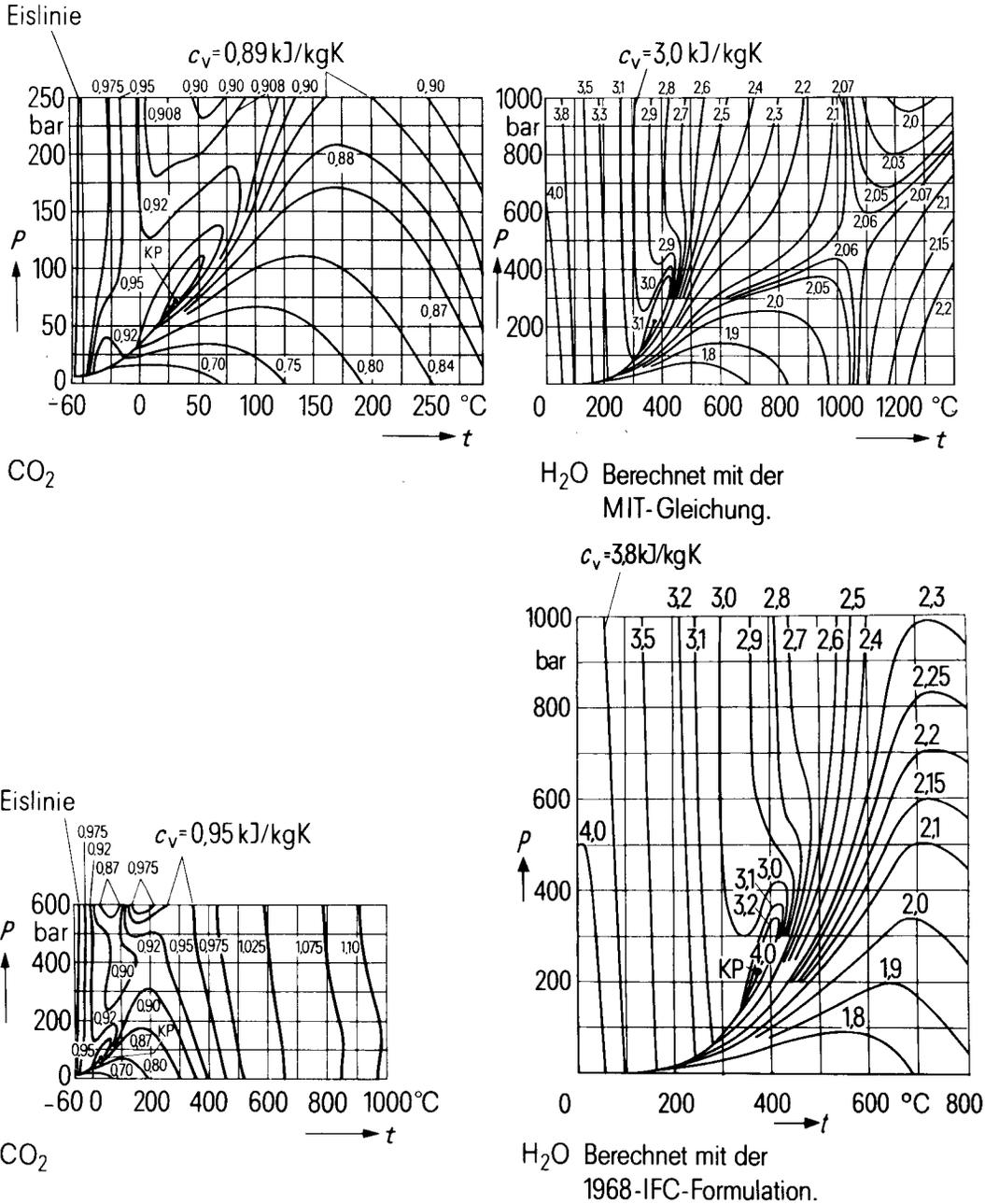


Bild 4. Die isochore spezifische Wärmekapazität  $c_v$  von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O

tropenexponent  $k$ , Schallgeschwindigkeit  $a$  sowie isenthalper und isothermer Drosselkoeffizient  $\delta_h$  und  $\delta_T$ , für die keine oder nur einzelne Meßwerte existieren, eine unerwartet gute Übereinstimmung fest.

Bei der Auftragung in der Druck-Temperatur-Ebene zeigten sich mehrere, bis dahin unbekannte Phänomene im Verlauf einiger dieser Zustandsgrößen. Um zu klären, ob der entsprechende Verlauf nur für Wasser mit seinem ausgeprägten polaren Verhalten charakteristisch ist oder allgemeinere Gültigkeit hat, wurden einige Zustands-

größen von Kohlendioxid ebenfalls in der  $p$ - $T$ -Ebene aufgetragen.

Die Bilder 1 bis 4 zeigen im linken Teil Zustandsgrößen von CO<sub>2</sub>, die mit der in dieser Arbeit aufgestellten Zustandsgleichung berechnet wurden, und im rechten Teil die entsprechenden Größen von H<sub>2</sub>O, berechnet mit der MIT-Gleichung. Die Größen von H<sub>2</sub>O sind im gesamten Gültigkeitsbereich der MIT-Gleichung dargestellt. Der Maßstab der  $p$ - $T$ -Ebene für CO<sub>2</sub> ist so gewählt, daß für beide Stoffe der kritische Punkt etwa

an der gleichen Stelle des abgebildeten Bereiches liegt; d. h. es wird für beide Stoffe etwa der gleiche Bereich in den Koordinaten dargestellt, die auf die kritischen Daten bezogen sind.

Bild 1 zeigt die Linien des konstanten Isentropenexponenten. Sowohl der Sattelpunkt im gasförmigen Gebiet als auch die Maxima im Flüssigkeitsgebiet treten bei beiden Stoffen auf.

In Bild 2 sind die Linien mit konstantem isenthalpen Drosselkoeffizienten aufgetragen. Der qualitative Verlauf ist ebenfalls für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sehr ähnlich.

Die Linien konstanter isobarer spezifischer Wärmekapazität sind in Bild 3 dargestellt. Der blattförmige Verlauf um den kritischen Punkt wird übereinstimmend wiedergegeben. Das gleiche gilt für die Minima in der Nähe der Eislinie, die allerdings bei Wasser wegen ihrer negativen Steigung im Bild nicht sichtbar ist.

Bild 4 zeigt die isochore spezifische Wärmekapazität, wobei zusätzlich noch die entsprechenden Darstellungen im gesamten Gültigkeitsbereich der  $\text{CO}_2$ -Zustandsgleichung sowie der 1968-IFC-Formulation [42; 43] wiedergegeben sind. Die auf die kritischen Daten bezogene Darstellung von  $\text{CO}_2$  links oben im Bild hat bis auf einige Linien im Flüssigkeitsgebiet Ähnlichkeit mit dem  $c_v$ -Verlauf der 1968-IFC-Formulation. Der bei der MIT-Gleichung bei hohen Temperaturen auftretende Sattelpunkt wird von keiner der anderen Gleichungen wiedergegeben. Die 1968-IFC-Formulation zeigt ebenso wie die nicht abgebildete 1967-IFC-Formulation [44] im Gasgebiet bis zu den höchsten Drücken Maxima in den  $c_v$ -Linien, die MIT-Gleichung nur bis ca. 500 bar. Der  $c_v$ -Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Zustandsgleichung nähert sich bei hohen Temperaturen dem druckunabhängigen Verhalten beim idealen Gas.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Verlauf der betrachteten Zustandsgrößen von  $\text{H}_2\text{O}$ , soweit er von den IFC-Formulationen und der MIT-Gleichung übereinstimmend gezeigt wird, im wesentlichen auch von der Zustandsgleichung für  $\text{CO}_2$  qualitativ ähnlich wiedergegeben wird. Es besteht also eine weitgehende Ähnlichkeit im makroskopischen thermodynamischen Verhalten dieser beiden Stoffe, obwohl ihr Molekularverhalten wesentliche Abweichungen voneinander aufweist.

Durch die gute qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse von Zustandsgleichungen von verschiedenem mathematischen Aufbau und für verschiedene Stoffe wird nochmals die Zuverlässigkeit der Berechnung auch solcher Zustandsgrößen bekräftigt, die heute noch nicht oder nur ungenügend mit Hilfe von Meßwerten kontrolliert werden können.

#### Literatur

1. Stein, W. A.: Methoden zum Aufstellen von Zustandsgleichungen für reine fluide Stoffe. Dissertation TH Braunschweig, 1965.
2. Reimann, M., Meyer-Pittroff, R., Grigull, U.: Berechnung von Zustandsgrößen aus thermodynamisch konsistenten Zustandsgleichungen und Vergleich der Ergebnisse verschiedener Gleichungssysteme für Wasser und Wasserdampf. *BWK* 22 (1970) Nr. 8, 373/378.
3. Schwarz, D.: Entwicklung einer Zustandsgleichung für überhitzten Wasserdampf. *Fortschr.-Ber. VDI-Z.*, Reihe 6 (1967) Nr. 10.
4. Wukalowitsch, M. P., Altunin, W. W., Spiridonow, G. A.: Methoden zur Aufstellung von Zustandsgleichungen für Stoffe mit experimentellen thermodynamischen Daten auf einer DVA (russ.). *Teplotfika vysokich temperatur* 5 (1967) Nr. 2, 265/271.
5. Hust, J. G., McCarty, R. D.: Curve-fitting Techniques and Applications to Thermodynamics. *Cryogenics* 7 (1967) 200/206.
6. Meyer-Pittroff, R.: Eine Methode zur Aufstellung von empirischen Zustandsgleichungen (russ.). *Ingeniernofitscheskij Journal* 25 (1973) 116/120.
7. Keyes, F. G., Keenan, J. H., Hill, P. G., Moore, J. G.: A Fundamental Equation for Liquid and Vapor Water. Paper presented at the 7th International Conference on the Properties of Steam, Tokyo (Sept. 1968).
8. Bender, E.: Equations of State Exactly Representing the Phase Behavior of Pure Substances. *Proc. Fifth Symp. Thermophys. Prop.*, Newton/Mass. (1970) 227/235.
9. DuMond, J. W. M.: Genaue Messungen universeller physikalischer Konstanten (russ.). Im Jahrbuch: „Nauka i tschelowschestwo“, Moskau 1964, 241/267.
10. Wukalowitsch, M. P., Altunin, W. W.: Die thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxid (russ.). Moskau 1965 oder (engl. Übersetzung) Vukalovich, M. P., and V. V. Altunin: *Thermophysical Properties of Carbon Dioxide*. London/Wellingborough 1968.
11. Kesselman, P. M., Kotljarewskij, P. A., Afanasjew, M. M.: Die Zustandsgleichung für Kohlendioxid im Temperaturbereich von 273 bis 4000 °K für Drücke bis 1000 bar (russ.). *Ing. fis. J.* 9 (1965) Nr. 4, 527/532.
12. Rabinowitsch, W. A.: Tabellen der thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxid im kritischen Gebiet (russ.). In der Sammlung „Teplotfischeskije charakteristiki weschtschestw“, Ausg. 1, Verlag „Standard“, Moskau 1968, 161/173.
13. Golowskij, E. A., Zymarnij, W. A.: Die Dichte von flüssigem Kohlendioxid. Eine Zustandsgleichung (russ.). *Teplotnergetika* 16 (1969) Nr. 7, 52.
14. Jenkin, C. F.: Dilation and Compressibility of Liquid Carbonic Acid. *Proc. R. Soc. VA* 98 (1920) 170/182.
15. Cooper, D., Maass, O.: The Density of Carbon Dioxide. *Can. J. Res. V2* (1930) 388; *V4* (1931) 283.
16. Michels, A., Michels, C.: Isotherms of Carbon Dioxide between 0 °C and 150 °C and Pressures from 16 to 250 Atmospheres. *Proc. R. Soc. VA* 153 (1935) 201/214.
17. Michels, A., Michels, C., Wouters, H. H.: Isotherms of Carbon Dioxide between 70 and 3000 Atmospheres (Amagat Densities between 200 and 600). *Proc. R. Soc. VA* 153 (1935) 214/224.
18. Michels, A., Blaisse, B., Michels, C.: The Isotherms of Carbon Dioxide in the Neighbourhood of the Critical Point and Round the Coexistence Line. *Proc. R. Soc. VA* 160 (1937) 358.

19. MacCormack, K. E., Schneider, W. G.: Compressibility of Gases at High Temperatures. IV. Carbon Dioxide in the Temperature Range 0–600 °C, and Pressures up to 50 Atmospheres. *J. Chem. Phys.* V 18 (1950) Nr. 9, 1269/1275.
20. Kendall, B. J., Sage, B. H.: The Volumetric Behaviour of Carbon Dioxide. *Petroleum V* 14 (1951) 184.
21. Wentorf, R. H.: Isotherms in the Critical Regions of Carbon Dioxide and Sulfur Hexafluoride. *J. Chem. Phys.* V 24 (1956) 607.
22. Wukalowitsch, M. P., Altunin, W. W.: *Teplotenergetika* (1959) Nr. 11, 58/65; (1961) Nr. 11, 73/80.
23. Wukalowitsch, M. P., Altunin, W. W., Timoschenko, N. I.: *Teplotenergetika* 9 (1962) Nr. 5, 56/62; 10 (1963) Nr. 1, 85/88; 10 (1963) Nr. 2, 92/93.
24. Wukalowitsch, M. P., Kobelew, W. P., Timoschenko, N. I.: Die experimentelle Untersuchung der Dichte von Kohlendioxid bei Temperaturen von 0–35 °C und Drücken bis 300 bar (russ.). *Teplotenergetika* 15 (1968) Nr. 4, 81/83.
25. Wukalowitsch, M. P., Kobelew, W. P., Timoschenko, N. I.: Die Bestimmung der Dichte von Kohlendioxid mit einer optischen Methode (russ.). *Teplotenergetika* 15 (1968) Nr. 6, 80/81.
26. Kirillin, W. A., Ulybin, S. A., Cherdew, E. P.: Die experimentelle Untersuchung der Dichte von Kohlendioxid (russ.). *Teplotenergetika* 16 (1969) Nr. 2, 94/95.
27. Kirillin, W. A., Ulybin, S. A., Cherdew, E. P.: Die Dichte von Kohlendioxid längs der Isothermen 35, 30, 20 und 10 °C bei Drücken bis 500 bar (russ.). *Teplotenergetika* 16 (1969) Nr. 6, 92/93.
28. Kirillin, W. A., Ulybin, S. A., Cherdew, E. P.: Die experimentelle Bestimmung der Dichte von Kohlendioxid bei Temperaturen von 0 bis – 50 °C und Drücken bis 500 bar (russ.). *Teplotenergetika* 17 (1970) Nr. 5, 69.
29. Popow, W. N., Sajapow, M. Ch.: Die Dichte von Kohlendioxid in der flüssigen Phase (russ.). *Teplotenergetika* 17 (1970) Nr. 4, 76.
30. Golowskij, E. A., Zymarnij, W. A.: Die experimentelle Bestimmung des spezifischen Volumens von flüssigem Kohlendioxid (russ.). *Teplotenergetika* 16 (1969) Nr. 1, 67/69.
31. Roebuck, J. R., Murell, T. A., Miller, E. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* V 64 (1942) 400.
32. Koppel, L. B., Smith, J. M.: Thermal Properties of Carbon Dioxide in the Critical Region. *J. Chem. Eng. Data* V 5 (1960) Nr. 4, 437/440.
33. Wukalowitsch, M. P., Masalow, Ya. F.: Die experimentelle Untersuchung der Enthalpie von Kohlendioxid (russ.). *Teplotenergetika* 11 (1964) Nr. 7, 78/82; 11 (1964) Nr. 11, 75.
34. Wukalowitsch, M. P., Masalow, Ya. F.: Eine Zustandsgleichung für gasförmiges Kohlendioxid (russ.). *Teplotenergetika* 13 (1966) Nr. 5, 58/62.
35. Michels, A., Strijland, J.: *Physica* V 18 (1952) 613.
36. Amirchanow, Ch. I., Kerimow, A. M., Alibekow, B. G.: Die Anwendung von Ultraschall zur Stoffuntersuchung (russ.). Moskau 1961, 89.
37. Amirchanow, Ch. I., Polichronidi, N. G., Batyrowa, R. G.: Die experimentelle Bestimmung der isochoren spezifischen Wärmekapazität von flüssiger Kohlensäure (russ.). *Teplotenergetika* 17 (1970) Nr. 3, 70.
38. Krüger, K.: Messung der inneren Energie und Bestimmung der spezifischen isochoren Wärmekapazität in der Umgebung des kritischen Zustandes von Kohlendioxid. *Fortschr.-Ber. VDI-Z.*, Reihe 6 (1964) Nr. 1.
39. Baehr, H. D., Hartmann, H., Pohl, H.-C., Schomäcker, H.: Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000 K. In *Thermodynamische Eigenschaften der Gase*. Hrsgg. von H. D. Baehr. Berlin, Heidelberg, New York 1968.
40. Newitt, D. M., Pai, M. U., Kuloor, N. R., Huggill, J. A. W.: Carbon Dioxide. In *Thermodynamic Functions of Gases*, Vol. 1, ed. by F. Din. Butterworths Scientific Publications, London 1956.
41. Wargaftik, N. B.: *Handbuch der thermodynamischen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten* (russ.). Staatl. Verlag Physikalisch-Mathematischer Literatur. Moskau 1963.
42. 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, New York, N.Y.
43. Grigull, U., Bach, J., Reimann, M.: Die Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf nach "The 1968 IFC Formulation". *Wärme- und Stoffübertragung* Bd. 1 (1968) 202/213.
44. 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.
45. Altunin, W. W., Gadetzki, O. G.: Eine Zustandsgleichung und die thermodynamischen Eigenschaften von flüssigem und gasförmigem Kohlendioxid (russ.). *Teplotenergetika* 18 (1971) Nr. 3, 81/84.

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

Eingegangen am 30. November 1972