



Messung der Temperatur- und der Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid im kritischen Gebiet mittels holographischer Interferometrie*

H. Becker und U. Grigull, München

Measurement of the Thermal Diffusivity and Conductivity of Carbon Dioxide in the Critical Region by Means of Holographic Interferometry

Abstract. The thermal diffusivity and conductivity of CO₂ have been evaluated from the transient temperature field under a horizontal heated plate, made visible by holographic interferometry. The results compare well with the measurements by Michels, Sengers and van der Gulik, obtained with a conventional parallel plate apparatus and show that the thermal conductivity has a pronounced maximum at the critical density. In the present work, however, convection, which has often been supposed to have caused the maximum, can be excluded as a result of the optical measuring method used.

Zusammenfassung. Aus dem mittels holographischer Interferometrie sichtbar gemachten instationären Temperaturfeld unter einer horizontalen Heizplatte wurde die Temperatur- und die Wärmeleitfähigkeit von CO₂ bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, daß die Wärmeleitfähigkeit bei kritischer Dichte ein ausgeprägtes Maximum hat, wobei die Übereinstimmung mit den mit einer konventionellen Plattenapparatur gewonnenen Meßwerten von Michels, Sengers und van der Gulik sehr gut ist. Bei der vorliegenden Arbeit kann jedoch wegen der optischen Meßmethode die Konvektion als häufig vermutete Ursache des Maximums mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden.

Einführung

Den Anstoß für die vorliegende Arbeit gab die 1934 entstandene Streitfrage, ob die Wärmeleitfähigkeit von Gasen im kritischen Gebiet ein Maximum oder gar eine Unendlichkeitsstelle hat. Damals berichtete Kardos [1] über Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid mit einer Heizdrahtapparatur. Seine Messungen schlossen auch das kritische Gebiet ein und hatten einen sehr starken Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei Annäherung an den kritischen Punkt er-

geben. In einer weiteren Arbeit [2] versuchte er das Auftreten des Maximums theoretisch zu erklären.

Noch im gleichen Jahr veröffentlichte auch Sellschopp [3] seine Ergebnisse der Messung der Wärmeleitfähigkeit im kritischen Gebiet. Er hatte mit einer Zylinderapparatur gearbeitet und ebenfalls ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit im kritischen Gebiet gefunden, nur war das Sellschoppsche Maximum wesentlich kleiner als jenes von Kardos. Überdies erklärte Sellschopp sein Maximum mit dem zusätzlichen Wärmetransport durch Konvektion. Dieser Meinung schloß sich auch Planck [4] nach entsprechenden Modellversuchen an.

Bekanntlich muß bei Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine Konvektion auftritt, da sie durch den zusätzlichen Wärmetransport das Meßergebnis total verfälschen kann. Die kennzeichnende Größe für die Konvektionsintensität ist die Grashof-Zahl $Gr = g \alpha \rho^2 \Delta T d^3 / \eta^2$ (g : Erdbeschleunigung, $\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$: Ausdehnungskoeffizient, ρ : Dichte, ΔT : treibende Temperaturdifferenz, d : charakteri-

* 2. Teilauszug aus der vom Fachbereich für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigten Dissertation über "Messung der Temperatur- und der Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid im kritischen Gebiet mittels holographischer Interferometrie nach einem instationären Verfahren" des Diplom-Ingenieurs Hans Becker. Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. U. Grigull und Prof. Dr. rer. nat. D. Vortmeyer. Die Dissertation wurde am 10. Januar 1977 bei der Technischen Universität eingereicht und durch den Fachbereich für Maschinenwesen am 16.2.1977 angenommen. Tag der Promotion: 25.4.1977.

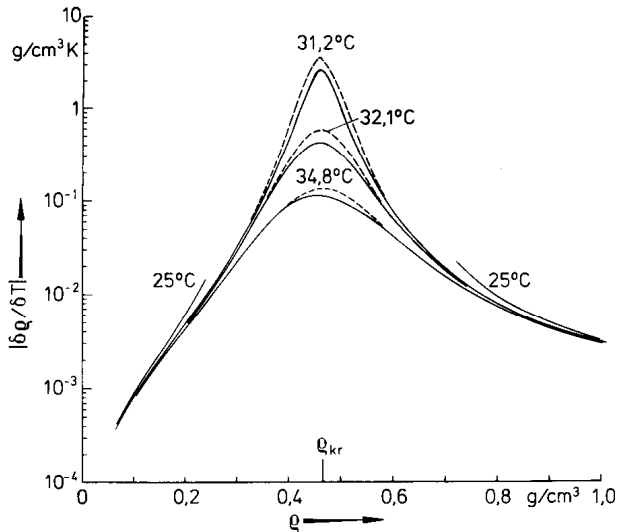


Bild 1. $\delta\rho/\delta T$ längs der Versuchsisothermen. Durchgezogene Linien berechnet nach Meyer-Pittroff et al. [45, 46], gestrichelte nach Sengers et al. [38-40]

stische Länge, η : Viskosität), die bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen unendlich geht, da der thermische Ausdehnungskoeffizient unendlich wird (Bild 1). Der mit der Konvektion verbundene Wärmetransport, charakterisiert durch die Rayleighzahl $Ra = Gr \cdot Pr$, wobei $Pr = \eta \cdot c_p / \lambda = \nu / a$ (λ : Wärmeleitfähigkeit, c_p : spez. Wärmekapazität bei konst.

Druck, ν : kinematische Viskosität), geht noch stärker gegen unendlich, da c_p proportional zum Ausdehnungskoeffizienten ist (Bild 2). Aus diesem Grund werden Messungen der Wärmeleitfähigkeit im kritischen Gebiet durch Konvektion besonders leicht gestört. Von der Geometrie her sind wegen ihrer kleineren Spaltbreiten Zylinderapparaturen etwas günstiger als Heizdrahtanordnungen, wodurch das größere Maximum von Kardos im Vergleich zu jenem von Sellschlopp bestens erklärt schien.

Für viele Jahre war damit scheinbar die Streitfrage schon kurz nach ihrer Entstehung entschieden. Man nahm einen maximumfreien Verlauf der Wärmeleitfähigkeit im kritischen Gebiet an. Das Gegenteil wurde erst wieder von Guildner [5, 6] behauptet, der 1958 über Messungen an CO_2 mit einer Zylinderapparatur berichtete. Bei allen Versuchen im kritischen Gebiet trat zwar Konvektion auf, er versuchte jedoch, den Konvektionseinfluß dadurch zu eliminieren, daß er jeweils Messungen mit drei bis vier verschiedenen Temperaturdifferenzen machte und dann auf $\Delta T = 0$ extrapolierte. Da diese Extrapolation mit grossen Unsicherheiten verbunden ist, wurde die Realität der gemessenen starken Maxima auch weiterhin häufig angezweifelt.

Die erste Veröffentlichung, die das Vorhandensein eines Maximums im kritischen Gebiet tatsächlich

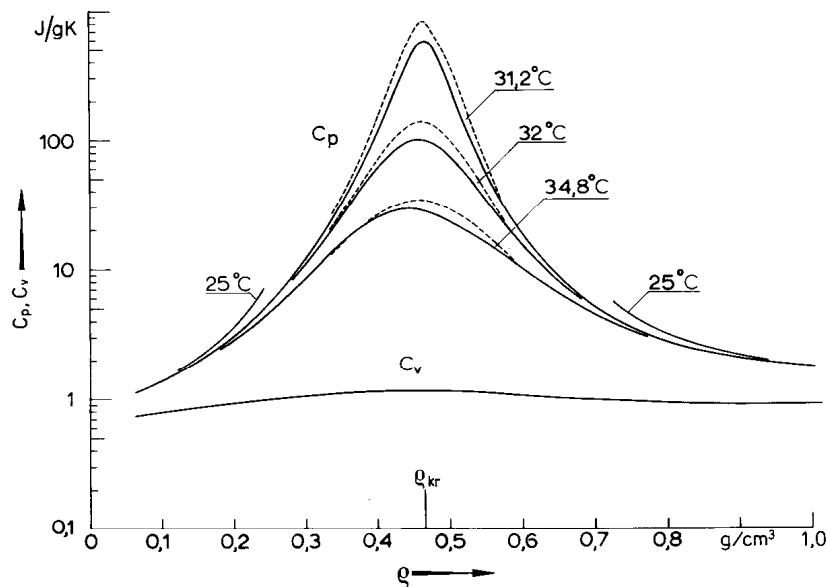


Bild 2. Die spezifische Wärmekapazität längs der Versuchsisothermen. Durchgezogene Linien berechnet nach Meyer-Pittroff et al. [45, 46], gestrichelte nach Sengers et al. [38-40]. Der Übersichtlichkeit halber sind bei c_v nur die Isothermen nach Meyer-Pittroff eingezeichnet, die für alle Temperaturen zusammenfallen

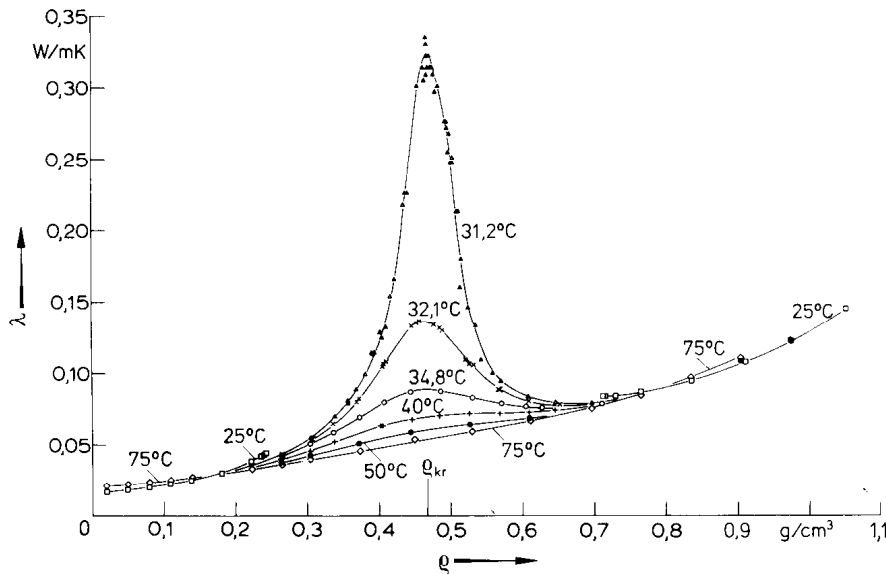


Bild 3. Die Wärmeleitfähigkeit λ von Kohlendioxid nach den Messungen von Michels, Sengers und van der Gulik [7]

glaubhaft machte, wurde 1962 von Michels, Sengers und van der Gulik [7] vorgelegt. Diese Autoren verwendeten eine Plattenapparatur, bei der sie im kritischen Gebiet mit nur 0,4 mm Plattenabstand und einer minimalen Temperaturdifferenz von 0,008 K arbeiteten. Bild 3 zeigt die gemessenen Isothermen der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dichte. Die Maxima bei kritischer Dichte sind zwar deutlich ausgeprägt aber wesentlich kleiner als die von Guildner gemessenen.

Obwohl eine Plattenapparatur gegen Konvektion erheblich weniger anfällig ist, als Meßvorrichtungen mit konzentrischen Zylindern oder gar eine Heizdrahtanordnung, bemerkten Michels et al. schon bei 40 °C, also relativ weit entfernt vom kritischen Punkt, mit einem größeren Plattenabstand (1,3 mm) und einer Temperaturdifferenz von 0,22 K einen Konvektionseinfluß auf die Meßergebnisse. Daß ihre Messungen dennoch nicht durch Konvektion verfälscht waren, zeigten sie in einer weiteren Arbeit [8] sowohl theoretisch als auch experimentell; letzteres dadurch, daß sie die Temperaturdifferenz zwischen den Platten variierten und die Anordnung um bis zu 1° aus der horizontalen Lage kippten.

Doch auch die Messungen von Michels et al. wurden immer wieder angezweifelt und die gemessenen Maxima einem hypothetischen Konvektionseinfluß zu-

geschrieben. Da $\partial\rho/\partial T$ bei Annäherung an den kritischen Punkt so groß wird, können schon aller kleinste Störungen eines an sich stabilen Temperaturfeldes, wie man es bei einer Plattenapparatur vorliegen hat, zu Konvektion führen. Seit der Arbeit von Michels, Sengers und van der Gulik hat das Interesse am Verhalten der Wärmeleitfähigkeit im kritischen Gebiet stark zugenommen und es erschien eine ganze Reihe von Veröffentlichungen zu diesem Thema, wobei viele allerdings nicht die Präzision jener Arbeit erreichten. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Arbeiten.

Obwohl sich bei all diesen Arbeiten Maxima der Wärmeleitfähigkeit ergaben, wurde ihre Realität nach wie vor immer wieder angezweifelt (z.B. [20]), da die Konvektionsfreiheit nie direkt nachgewiesen werden konnte.

Nachdem es bei allen klassischen Meßmethoden - Heizdraht-, Zylinder- und Plattenapparatur - praktisch unmöglich ist, den Nachweis der Konvektionsfreiheit absolut überzeugend zu führen und da auch die Meßgenauigkeit gegenüber der Arbeit von Michels, Sengers und van der Gulik nicht so wesentlich zu steigern war, schien es sinnlos die Reihe der vorhandenen Experimente um eine weitere Messung nach einer klassischen Methode zu erweitern. Aus diesem Grund wurde nach einem anderen Meßverfahren gesucht.

Tabelle 1. Übersicht über die Messungen der Wärmeleitfähigkeit im kritischen Gebiet

Jahr	Stoff	Autoren	Meßmethode
1934	CO ₂	Kardos [1]	Heizdraht
1934	CO ₂	Sellschopp [3]	Zylinder
1958/62	CO ₂	Guildner [5, 6]	Zylinder
1962	CO ₂	Michels, Sengers, van der Gulik [7]	Platten
1963	CO ₂	Simon, Eckert [9]	Interferometer
1965	NH ₃	Needham, Ziebland [10]	Zylinder
1965	SF ₆	Lis, Kellard [11]	Zylinder
1967/68	Ar	Bailey, Kellner [12]	Zylinder
1968	He	Kerrisk, Keller [13]	Platten
1970	CO ₂	Murthy, Simon [14]	Platten
1970	H ₂	Roder, Diller [15]	Platten
1971	Xe	Tufeu, Le Neindre, Bury [16]	Zylinder
1973	H ₂ O, CO ₂	Le Neindre, Tufeu, Bury, Sengers [17]	Zylinder
1974	Xe	van Oosten [18]	Platten
1976	H ₂ O	Sirota, Latunin, Beljaeva [19]	Platten

Die interferometrische Meßmethode

Seit langem ist es bekannt, daß sich Temperaturfelder in Flüssigkeiten und Gasen, vor allem ein- und zwei-dimensionale, durch Interferometrie mit Vorteil sichtbar machen lassen [21]. Bei der am häufigsten angewandten Arbeitsweise (Nullfeldinterferometrie) entspricht ein Interferenzstreifen einer Linie konstanter Temperatur und zwischen den einzelnen Interferenzstreifen besteht jeweils ein definierter Temperaturunterschied. Da durch Konvektion Temperaturfelder in charakteristischer Weise beeinflusst und verändert werden, ist in einem Interferogramm sofort erkennbar, ob Konvektion vorlag oder nicht. Aus diesem Grund schien die Interferometrie die geeignete Meßmethode um den Nachweis der Konvektionsfreiheit führen zu können. Da bei keinem einzigen der unten beschriebenen Versuche eine Verformung des Temperaturfeldes beobachtet wurde, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß diese Messungen konvektionsfrei waren.

Die Interferometrie hat aber gegenüber den konventionellen Meßmethoden noch einen Vorteil: Da dabei die eigentliche Meßgröße die Änderung der Dichte ist und $\partial\rho/\partial T$, wie bereits erwähnt, bei Annäherung an den kritischen Punkt sehr groß wird, nimmt die Temperaturempfindlichkeit zum kritischen Punkt hin sehr zu, so daß man mit immer kleineren Tempera-

turdifferenzen auskommt. Bild 4 zeigt die Isothermen der Temperaturdifferenz, die bei der verwendeten Anordnung einen Interferenzstreifen erzeugt. Durch die immer kleiner werdende maximale Erwärmung und durch die Abnahme der Grenzschichtdicke (vgl.

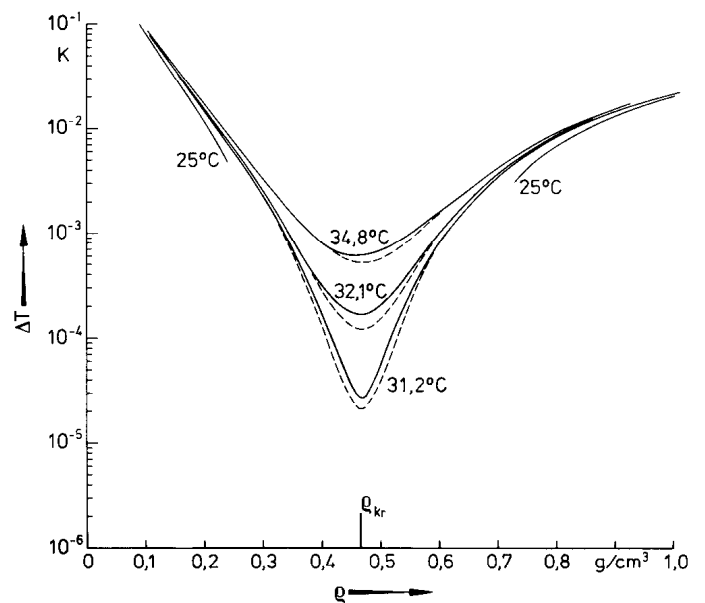


Bild 4. Die Temperaturdifferenz ΔT , die bei der Versuchsanordnung dieser Arbeit einen Interferenzstreifen erzeugt. Durchgezogene Linien berechnet nach Meyer-Pittroff et al. [45, 46], gestrichelte nach Sengers et al. [38-40]. Refraktionskonstante nach [44]

die Bilder 12 und 13) bleibt bei der gewählten Meßmethode sogar die Rayleighzahl bei Annäherung an den kritischen Punkt fast konstant, wie in [23] nachgewiesen wurde, so daß auch im kritischen Gebiet die Konvektion keine besonders große Gefahr für die Meßgenauigkeit darstellt.

Die hohe Meßempfindlichkeit für Temperaturunterschiede bringt jedoch auch große Schwierigkeiten bei der Temperaturregelung mit sich. Wenn ein Interferenzstreifen bereits durch eine Temperaturdifferenz von einigen 10^{-5} K erzeugt wird, dann bedeutet dies, daß vor dem Versuch die Temperatur in der Probe auf etwa 10^{-6} K genau homogen und konstant sein muß, da man sonst kein brauchbares Nullfeld erhält.

Holographische Interferometrie

Für das vorliegende Problem schien die normale klassische Interferometrie, etwa nach Mach-Zehnder, ungeeignet, denn die Apparatur war für Drücke bis zu 500 bar ausgelegt, um auch noch in einem größeren Gebiet um den kritischen Punkt ($p_{kr} = 73.765$ bar, $T_{kr} = 31.00$ °C) messen zu können. Unter Druck biegen sich jedoch die Küvettenfenster etwas durch, was in einem normalen Interferometer dazu führt, daß ein kreisförmiges Interferenzstreifenmuster entsteht, es sei denn, man würde in den Referenzstrahlengang eine genau gleiche Kompensationsküvette stellen, was jedoch vor allem im Hinblick auf die Temperaturregelprobleme nicht praktikabel schien. Das so entstehende Interferenzmuster überlagert sich dem gewünschten Interferenzfeld aus der Temperaturverteilung und stört dessen Auswertung erheblich.

Aus diesem Grund wurde ein holographisches Interferometer entwickelt, dessen schematischen Aufbau Bild 5 zeigt. Das vom He-Ne-Laser (15 mW) kommende Licht wird im Teilerspiegel TS in den sogenannten Meß- und den Referenz- bzw. Rekonstruktionsstrahl aufgespalten. Die beiden Strahlen werden durch je ein Objektiv MO aufgeweitet und anschließend wieder parallelisiert. Nachdem der Meßstrahl M die Objektebene durchlaufen hat, wird ihm in der Hologrammebene H der Referenzstrahl R wieder überlagert. Das Objektiv O_3 schließlich bildet die Objektebene auf den Film in der Kamera K ab.

Da die Arbeitsweise dieses Interferometers und die auftretenden Probleme bereits an anderer Stelle

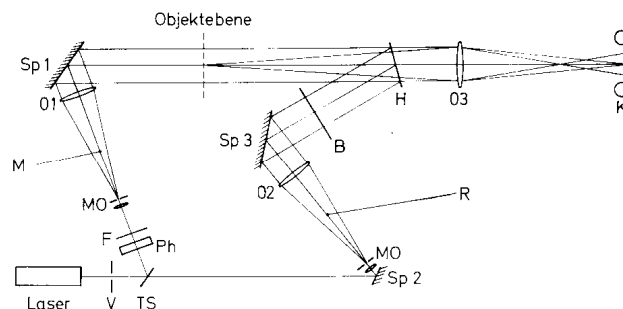


Bild 5. Schema des holographischen Interferometers. V: Verschluss, TS: Strahlteiler, MO: Mikroskopobjektiv mit Mikroblende, Ph: Phasenschieber, F: Graufilter, Sp 1, 2, 3: Spiegel, O1, O2: Achromate, O3: Objektiv, B: Blende, H: Hologramm, K: Kamera, M: Meßstrahl, R: Referenzstrahl

beschrieben wurden [22, 23], sei hier nur das Grundprinzip der holographischen Interferometrie kurz vorgestellt: Das Wellenfeld des Versuchsobjektes vor dem Versuch oder einfacher ausgedrückt: das Meßstrahlenbündel, so wie es das Versuchsobjekt vor dem Versuch durchlaufen hat, wird im Hologramm gespeichert. Während des Versuches rekonstruiert der Rekonstruktionsstrahl das gespeicherte Wellenfeld und dieser rekonstruierte Strahl wird, wie der Referenzstrahl bei einem konventionellen Interferometer, dem Meßstrahl überlagert. Bei der holographischen Interferometrie läßt man also zwei Lichtstrahlen interferieren, die das Objekt zu verschiedenen Zeiten und damit in unterschiedlichen Zuständen durchlaufen haben. Die Interferenzstreifen des Interferogrammes werden so nur durch die Veränderungen während der Versuchszeit verursacht, in unserem Falle durch das in der Versuchssubstanz entstehende Temperaturfeld. Kleine Störungen des optischen Aufbaues, wie z.B. die durchgebogenen Küvettenfenster, die bei der konventionellen Interferometrie so hinderlich sind, werden bei der holographischen Interferometrie quasi durch Subtraktion eliminiert. Die Auswertung der Interferogramme erfolgt nach genau den gleichen Methoden wie bei der klassischen Interferometrie.

Das instationäre Meßverfahren

Im Prinzip hätte man das zur Messung notwendige Temperaturfeld, ähnlich wie bei einer Plattenapparatur, zwischen zwei thermostatisierten Platten stationär erzeugen können. Da es jedoch darauf ankam, Kon-

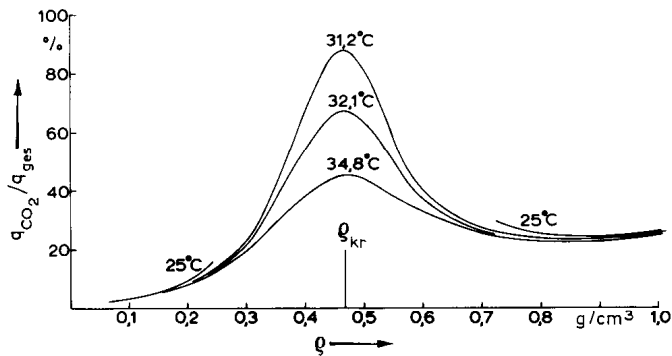


Bild 6. Prozentualer Anteil des Wärmestromes in das Kohlendioxid an der gesamten Heizleistung

vektion von vornherein möglichst sicher auszuschalten (bei der Plattenanordnung hätten sich Randstörungen kaum vermeiden lassen), wurde einem instationären Kurzzeitverfahren der Vorzug gegeben. Dieses Verfahren hat, wie unten gezeigt werden wird, zudem den Vorteil, daß keine kalorischen Messungen notwendig sind (sie wurden zur Kontrolle aber trotzdem durchgeführt). Erstmals war die instationäre Meßmethode in Verbindung mit der Interferometrie bei der Messung der Temperatur- und der Wärmeleitfähigkeit von Wasser bei Normaldruck erprobt worden [24, 25].

Der prinzipielle Aufbau einer derartigen Apparatur ist einfach: Eine quaderförmige horizontale Platte aus isolierendem Material - in unserem Fall aus Glas - wird auf der Unterseite mit einem metallischen Film bedampft, der als ohmsche Widerstandsheizung dient. Der Strom wird über zwei ebenfalls aufgedampfte Goldelektroden zu- und abgeführt. Die Wärme, die nach Einschalten der Heizung von der aufgedampften Schicht freigesetzt wird, teilt sich im Verhältnis der Wärmeeindringzahlen auf das Glas und auf den unter der Platte befindlichen Versuchsstoff (CO_2) auf. Da sich die Stoffwerte von CO_2 längs der Versuchsisothermen sehr stark ändern, ist auch der Anteil des Wärmestromes, der in das CO_2 fließt keineswegs konstant, wie aus Bild 6 ersichtlich ist.

Beschreibung der Apparatur

Eine Ansicht der verwendeten Heizplatte und ihrer Halterung zeigt Bild 7, Bild 8 eine Konstruktionszeichnung. Die Heizfläche hatte die Maße 40×40 mm

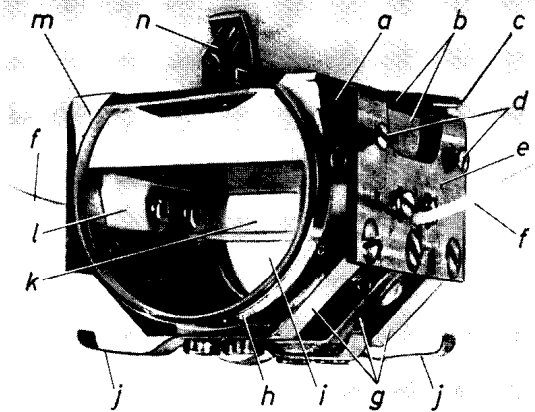


Bild 7. Ansicht der Heizplatte und ihrer Fassung in einbaufertigem Zustand. a: Glaskörper, b: Blechstreifen, c: Andrückpunkt, d: Klemmschraube, e: Halterung, f: teflonummantelte Koaxiallitze, g: Bügel, h: Klemmring, i: Glasmaßstab, j: Feder, k: Glasfenster, l: Teflonbalken, m: Teflonfolie, n: Justierschraube

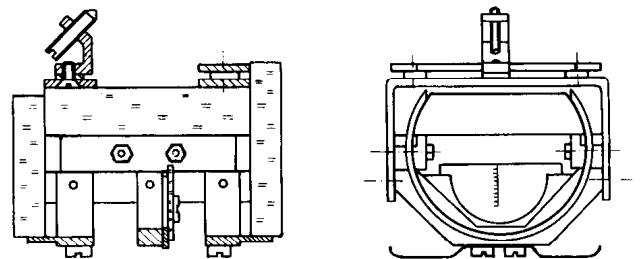


Bild 8. Schematische Zeichnung der Heizplatte und ihrer Fassung

und war auf $0.5 \mu\text{m}$ genau plan geschliffen. Die Fassung wurde aus rostfreiem Edelstahl gefertigt. Da eine schräge Lage der Heizplatte zu einem instabilen Temperaturfeld und damit zu Konvektion führen würde, war die Druckkuvette und die Heizplattenfassung so konstruiert worden, daß die Heizplatte sehr genau in die Horizontale ausgerichtet werden konnte. Die "Grobjustierung" erfolgte nach optischen Methoden mit einer Genauigkeit von $\pm 5'$. Für die Feinjustierung wurden nach Art einer Wasserwaage, Gasblasen verwendet, die sich bei einer Druckabsenkung in dem am Siedepunkt befindlichen CO_2 bildeten. Die erreichte Justiergenauigkeit war besser als $\pm 10''$. Das Justierverfahren ist ausführlich in [23] beschrieben.

Die Stromzuführung und der Potentialabgriff erfolgte über teflonisolierte Koaxiallitzen (f in Bild 7), die jeweils auf die ganze Länge der aufgedampften Goldelektroden auf der Heizplatte aufgelötet waren.

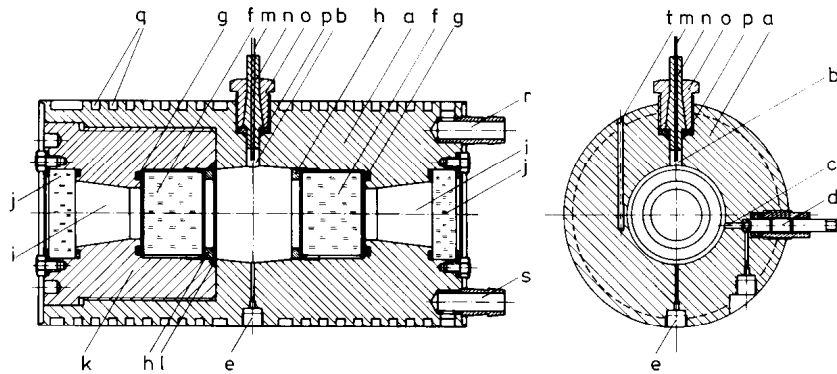


Bild 9. Die Druckkuvette im Längs- und Querschnitt. a: Kuvettenkörper, b: Bohrung für die elektrischen Durchführungen, c: Gaseinlaßbohrung, d: Ventil, e: Quecksilbereinlaß, f: Fenster, g: Teflondichtung, h: Andrückring, i: Beobachtungsöffnung, j: Fenster, k: Kuvettendeckel, l: Teflondichtung, m: Drähte der elektrischen Durchführung, n: Aralditkonus, o: Schraubfassung, p: Teflondichtung, q: Nuten für Thermostatwasser, r, s: Anschlüsse für Thermostatwasser, t: Thermometerbohrung

Die Schichtung des Temperaturfeldes unter der Heizplatte ist im Prinzip stabil, Konvektion könnte nur durch ein, während der kurzen Versuchszeit an und für sich unwahrscheinliches, seitliches Abfließen der erwärmten Schichten entstehen. Um dies sicher zu verhindern wurde an der Heizplattenhalterung ein Konvektionsschutz angebracht. Er besteht aus zwei Teflonbalken (1 in Bild 7), die über den Goldelektroden angeordnet sind und in Lichtstrahlrichtung aus zwei Glasfenstern k. Außerdem ist an der Heizplattenfassung ein Präzisionsmaßstab i angebracht, der mehrere Funktionen hat:

Erstens ist seine Skala in der optimalen Fokussierebene angebracht, auf die später noch eingegangen wird. Er definiert dadurch diese Ebene und ermöglicht es, die Kamera auf sie scharf einzustellen.

Zweitens läßt sich durch das Nachmessen der Maßstabsskala auf den Interferogrammen der genaue Abbildungsmaßstab des jeweiligen Versuches feststellen. Wegen der Linsenwirkung der druckbelasteten Kuvettenfenster variierte der Abbildungsmaßstab geringfügig je nach dem Druck. Zur Erhöhung der Auswertegenauigkeit wurde die Fokussierebene etwa im Maßstab 2:1 auf die Filmebene vergrößert abgebildet.

Drittens läßt sich durch Messen des Abstandes eines Interferenzstreifens von der Nulllinie des Maßstabes der Abstand dieses Interferenzstreifens von der Heizfläche viel genauer ermitteln als wenn man den Heizflächenabstand direkt messen würde, da das Bild

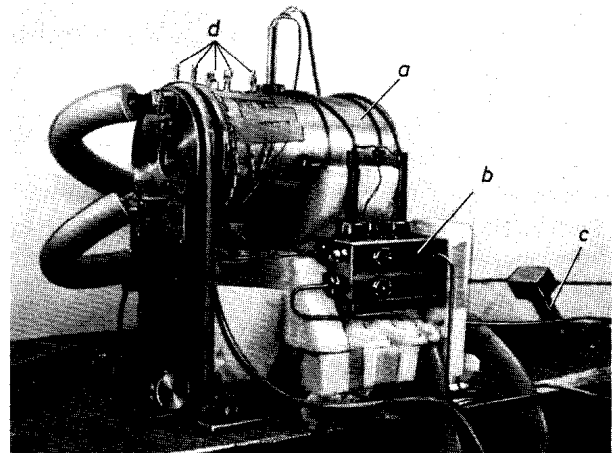


Bild 10. Ansicht der teilweise ausisolierten Apparatur. a: Druckkuvette, b: Differenzdruckmanometer, c: Druckaufnehmer, d: Temperaturfühler

der Heizfläche sehr unscharf ist. Man muß nur den Abstand des Maßstabes von der Heizfläche kennen, der vor den Versuchen mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ vermessen worden war.

Die Bilder 9 und 10 zeigen die Druckkuvette. Der Übersichtlichkeit halber ist die Heizplatte in Bild 9 weggelassen. Der Kuvettenkörper a und der eingeschraubte Kuvettendeckel k sind aus rostfreiem Stahl, Werkstoffnummer 4541, gedreht. Das Meßvolumen wird durch die beiden druckfesten selbstdichtend angeordneten Fenster f (Glassorte BK7 auf Interfero-

meterqualität geschliffen) abgeschlossen. Die beiden äußeren Fenster *j* verbessern nur die Wärmeisolation. Die Durchführung der elektrischen Anschlüsse erfolgt über in den Aralditkonus *n* eingegossene Drähte. Durch die beiden Stützen *r* und *s* wird das Thermostatwasser zur Küvettentemperierung zu- und abgeführt. Es umströmt die Küvette in den bifilar gefrästen Nuten *q*. Durch die Bohrung *e* kann Quecksilber in die Küvette gepreßt werden, um die Dichte und den Druck des CO_2 zu verändern. In fünf Bohrungen (*t* in Bild 9) steckt je ein Platinwiderstandsthermometer (*d* in Bild 10).

Diese Widerstandsthermometer waren einzeln nach der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968 (IPTS 68) [26, 27] durch Vergleich mit einem von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt geeichten Präzisionsplatinwiderstandsthermometer an 85 Vergleichspunkten zwischen 5°C und 75°C kalibriert worden. Die für die Auswertung verwendete Ausgleichskurve (ein Polynom 2. Grades) approximiert die Vergleichspunkte mit einer Standardabweichung von weniger als 0.002K . Die Widerstände der Platinthermometer wurden mit einem Dieselselhorstkompensator in Verbindung mit einem Galvanometerverstärker und einer Hochkonstantspeisequelle der Firma Burster gemessen.

Durch die mit dem Ventil *d* (Bild 9) bestückte Bohrung *c* ist die Küvette mit einem Differenzdruckmanometer (Ansicht in Bild 10, Schema in Bild 11) und über dieses mit einem Kolbenmanometer verbunden. Außerdem wird die Küvette über diese Leitung mit CO_2 gefüllt.

Die Aufgabe des Differenzdruckmanometers war die sichere Trennung des Kohlendioxids von dem Öl, mit dem das Kolbenmanometer betrieben wurde. Es bestand aus den beiden Kammern *o* und *m* (Bild 11) die teilweise mit Quecksilber gefüllt und nach Art eines U-Rohres miteinander verbunden waren. Der Quecksilberspiegel wurde mit Kontaktnadeln elektrisch abgetastet. Die Anzeigegenauigkeit für das Druckgleichgewicht in den beiden Kammern war ± 0.2 Torr. Um ein Verschleppen des Öles durch die Bewegung des Quecksilbers entlang der Wände zu vermeiden, war die ölseitige Kammer *m* aus oberflächlich amalgamiertem Kupfer ausgeführt, so daß das Quecksilber benetzte. Der restliche Körper des Differenzdruckmanometers war aus Edelstahl.

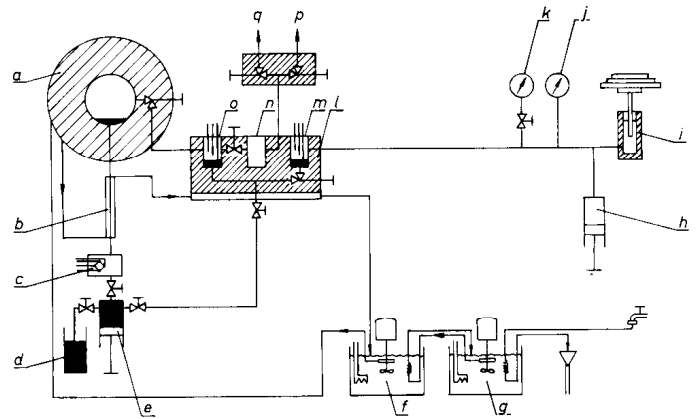


Bild 11. Schema der Druckmessung und -regelung, sowie der Thermostatisierung. *a*: Küvette, *b*: Temperaturiermantel, *c*: Druckaufnehmer, *d*: Hg-Vorratsgefäß, *e*: Quecksilberpresse, *f*, *g*: Thermostate, *h*: Ölpreise, *i*: Kolbenmanometer, *j*, *k*: Anzeigenmanometer, *l*: Differenzdruckmanometer, *m*: ölseitiger Meßraum, *n*: Abblausvolumen, *o*: gasseitiger Meßraum, *p*: Gasanschluß, *q*: Vakuumanschluß

Die dritte in den Quader des Differenzdruckmanometers eingearbeitete Kammer *n* hatte das gleiche Volumen wie ein Hub der Quecksilberpresse *e*, so daß durch Ablassen von Kohlendioxid über die Kammer *n* und anschließendes Nachpressen von Quecksilber jede beliebige Dichte und jeder Druck in der Küvette eingestellt werden konnte.

Das Kolbenmanometer war ein Gerät der Firma Budenberg, England, dessen Gewichtstücke vom Bayerischen Landesamt für Maße und Gewichte auf eine relative Genauigkeit von 10^{-5} gebracht worden waren. Bei den Messungen wurden alle in [28] angegebenen Korrekturen berücksichtigt. Um die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Kolbenfläche auszuschalten, wurde die Dampfdruckkurve von CO_2 gemessen und mit den Ergebnissen von Sengers und Chen [29] verglichen. Die Übereinstimmung lag innerhalb der Meßgenauigkeit.

Die eigentlichen Druckmessungen wurden jedoch nicht mit dem Kolbenmanometer durchgeführt, sondern mit einem Dehnungsmeßstreifendruckaufnehmer der Firma Hottinger-Baldwin, der in die Leitung von der Hg-Presse zur Küvette eingebaut war. Bei einer direkten Messung mit dem Kolbenmanometer wäre durch die von diesem ausgehenden kleinen Druckstöße das thermodynamische Gleichgewicht immer wieder gestört worden. Das Kolbenmanometer wurde lediglich dazu benützt, den Druckaufnehmer nach jedem Versuch zu eichen, um dessen Hysterese und Null-

punktsdrift zu berücksichtigen. Die erreichte Genauigkeit dürfte bei ± 10 mbar liegen, wie sich aus dem Vergleich der gemessenen Dampfdruckkurve mit [29] ergab.

In Bild 11 ist auch die Schaltung der Thermostatisierung der Apparatur angedeutet: Ein Vorthermostat g regelt die Kühlwassertemperatur des Hauptthermostaten f. Dessen Temperatur wurde von einem Kontaktthermometer mit extra langer Kapillare (12 mm/K) geregelt. Die Versuchserfahrung zeigte, daß die mit dieser Anordnung erreichbare Temperaturkonstanz im Meßvolumen der Küvette etwa 10^{-4} K beträgt, wobei die Raumtemperatur auf 23 ± 0.1 °C gehalten wurde. Für Messungen im kritischen Gebiet war diese Temperaturkonstanz jedoch viel zu klein, denn wie bereits ausgeführt, ist dort eine Konstanz von bis zu 10^{-6} K notwendig.

Diese extreme Temperaturkonstanz war nur dadurch erreichbar, daß die Thermostate abgeschaltet und die Raumtemperatur sehr sorgfältig auf die gewünschte Temperatur hin geregelt wurde, da in diesem Fall die große Zeitkonstante von 22 Stunden der mit 55 mm Styropor isolierten Küvette voll zur Geltung kam (unter Zeitkonstante wird hier die Zeit verstanden, in der ohne Temperierung ein Temperaturunterschied zur Umgebung auf das 1/e-fache abklingt), wobei aber die 10^{-6} K-Konstanz auch nur an den Umkehrpunkten der Raumtemperatur eingehalten werden konnte.

Da es sich um ein instationäres Meßverfahren handelt, ist es für die Versuchsauswertung wesentlich, die seit dem Einschalten der Heizung verstrichene Zeit genau zu kennen. Diese Zeitmessung erfolgte über einen elektronischen Zähler, der gleichzeitig mit dem Einschalten der Heizung gestartet wurde und dessen Anzeige über eine Einspiegelungsoptik bei der Aufnahme der Interferogramme mitfotografiert wurde. Durch das Nachleuchten der Anzeigeröhren ist die Genauigkeit der Zeitmessung auf ± 10 ms beschränkt.

Die günstigste Heizleistung wurde aus der Erwärmung bestimmt, die innerhalb der maximal zulässigen Versuchszeit für eine optimale Auswertung erreicht werden muß. Entsprechend den sich sehr stark ändernden Stoffwerten lag der in der Heizschicht freigesetzte Wärmestrom zwischen 0.17 W/m^2 (im kritischen Gebiet) und 332 W/m^2 (bei sehr kleinen Dichten).

Versuchsmedium

Für die Versuche wurde Reinstkohlendioxid der Firma Buse verwendet, für das die Firma eine Reinheit von 99.994 Vol% garantiert. Die 60 ppm Restgas setzen sich zu ca. 97% aus Stickstoff und zu 3% aus Sauerstoff zusammen. Der Wassergehalt beträgt maximal 1.4 ppm.

Da die Lage des kritischen Punktes unter anderem Aufschluß über die Reinheit einer Substanz geben kann, wurden die kritischen Daten bei der Vermessung der Dampfdruckkurve mitbestimmt. Die Phasengrenze verschwand bei $T_{kr} = 30.994 \pm 0.003$ °C und $p_{kr} = 73.765 \pm 0.005$ bar. Diese Werte liegen etwas unter den meisten der älteren in der Literatur angegebenen Daten (Tabelle 2), aber über jenen, die kürzlich Moldover [30] am National Bureau of Standards aus dem Verschwinden der Totalreflexion ermittelte. Bei dem Vergleich mit den älteren Arbeiten muß noch berücksichtigt werden, daß die Temperaturen nach der IPTS 68 bei 30 °C um 0.01 K niedriger liegen als nach der IPTS 48 [27]. Die Temperaturen von Michels et al. [31, 32] liegen nach neueren Messungen um ca. 0.03 K zu hoch (vgl. die Diskussion in [29]).

Tabelle 2. Die kritischen Daten von Kohlendioxid

Jahr	Autoren	T_{kr} °C	p_{kr} bar
1937	Michels, Blaise, Michels [31]	31.04	73.815
1953	Cook [33]	31.04	73.623
1954	Schmidt, Thomas [34]	31.01	73.744
1956	Wentorf [35]	31.045	73.804
		31.06	73.836
1961	Traube [36]	31.004	73.826
1965	Straub [37]	31.03	73.837
1974	Moldover [30]	30.977	73.753
1976	diese Arbeit	30.994	73.765

Versuche

Längs der vier Isothermen 25; 31.2; 32.1 und 34.8 °C wurden insgesamt 273 Versuche gefahren, von denen ein Teil jedoch nicht auswertbar war, da die Heizleistung entweder zu groß oder zu klein eingestellt worden war. Diese Isothermen waren gewählt worden, um einen möglichst direkten Vergleich mit den Ergebnissen der Arbeit von Michels, Sengers und van der Gu-

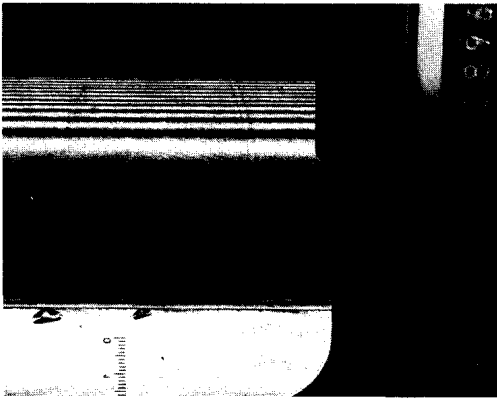


Bild 12. Interferogramm eines Versuches im Flüssigkeitsgebiet bei $T = 32.112^\circ\text{C}$, $p = 327.23$ bar und $\rho = 0.953\text{ g/cm}^3$

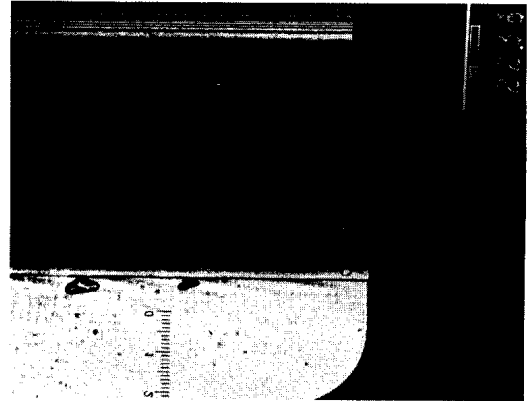


Bild 13. Interferogramm eines Versuches im kritischen Gebiet bei $T = 32.081^\circ\text{C}$, $p = 75.525$ bar und $\rho = 0.434\text{ g/cm}^3$

lik [7] zu ermöglichen. Vor jedem Versuch wurde die Fokussierung und die Nullfeldqualität kontrolliert und Küvettentemperatur und -druck gemessen. Während der Versuche wurde jeweils der Druckverlauf und die Heizleistung registriert. Die Versuchsdauer betrug außerhalb des kritischen Gebietes maximal 10 Sekunden und stieg bei Annäherung an den kritischen Punkt auf bis zu 80 Sekunden.

Die Bilder 12 und 13 sind jeweils ein Interferogramm gegen Ende der Versuchszeit und zwar stammt Bild 12 von einem Versuch weit weg vom kritischen Punkt im Flüssigkeitsgebiet ($T = 32.112^\circ\text{C}$; $p = 327.23$ bar, $\rho = 0.953\text{ g/cm}^3$, $t = 8.96\text{ s}$), Bild 13 von einem Versuch auf der gleichen Isotherme aber bei nahezu kritischer Dichte ($T = 32.081^\circ\text{C}$, $p = 75.525$ bar, $\rho = 0.434\text{ g/cm}^3$, $t = 22.36\text{ s}$). In der rechten oberen Ecke ist jeweils die eingespiegelte Anzeige des Zeitzählers zu sehen, über dem unteren Bildrand der Glasmaßstab. Der Bildausschnitt zeigt nur einen Teil der Maßstabsskala von insgesamt 5 mm. Da die spezifische Wärmekapazität c_p bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen unendlich geht, nähert sich die Temperaturleitfähigkeit $a = \lambda / \rho \cdot c_p$ dem Wert Null. Eine Temperaturstörung breitet sich also viel langsamer aus. Dies ist beim Vergleich der Bilder 12 und 13 deutlich zu erkennen. Obwohl die relative Temperaturstörung, gekennzeichnet durch die maximale Liniendichte von 42 Linien/mm bei Bild 13 viel größer als bei Bild 12 (14 Linien/mm) und auch die Versuchszeit mehr als

doppelt so lang ist, ist die Grenzschichtdicke trotzdem wesentlich kleiner. Dies ist der Grund dafür, daß man auch mit dieser Methode nicht beliebig nahe an den kritischen Punkt messen kann: man bekommt innerhalb der maximal zulässigen Versuchszeit nicht mehr genügend Interferenzstreifen ohne die maximal zulässige Liniendichte von etwa 50 Linien/mm zu überschreiten.

In Bild 13 kann man übrigens das Vorhandensein von Dichteschichtungen erkennen, die schon vor dem eigentlichen Versuch vorhanden waren. Solche Dichteschichtungen entstehen in der Nähe des kritischen Punktes durch die sehr große Kompressibilität [37]. Das für diesen Versuch verwendete Hologramm war bei einem Zustand ohne Dichteschichtungen, außerhalb des kritischen Gebietes aufgenommen worden. Durch die Dichteschichtungen werden die Lichtstrahlen des Meßbündels nach unten abgelenkt. Um die Neigung des Referenzstrahles nach der Überlagerung der des Meßstrahles anzupassen und so wieder ein einwandfreies Nullfeld zu erzeugen, wurde der Spiegel Sp3 (Bild 5) etwas gekippt, wobei jedoch für den virtuellen Strahlengang des Referenzbündels die Drehachse in der Hologrammebene liegt, so daß das virtuelle Bild der Heizplatte nach oben verschoben wird. Dieses virtuelle Heizplattenbild ist in Bild 13 als heller Strich oberhalb des tatsächlichen, bei dem die Interferenzstreifen beginnen, sichtbar. Die Entstehung derartiger Bildverschiebungen ist in [22] ausführlich beschrieben.

ben. Die Größe der Verschiebung ist proportional zu der Lichtstrahlableitung durch die Dichteschichtung und zu dem Abstand der Fokussierebene vom Hologramm.

Aus der Bildverschiebung wurde für einige Versuche im kritischen Gebiet $\partial\rho/\partial p$ berechnet und mit den Werten aus der Zustandsgleichung von Sengers et al. [38-40] verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab.

Versuchsauswertung

Stoffwerte wie die Temperaturleitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit oder die Diffusionskonstante lassen sich aus Interferogrammen nur dann bestimmen, wenn für den betreffenden Transportvorgang eine zutreffende Modellvorstellung vorhanden ist. Im vorliegenden Fall kann man die Anordnung für genügend kleine Versuchszeiten als zwei aneinanderstoßende halbunendliche Körper betrachten mit einer flächenhaften Wärmequelle von konstanter Wärmestromdichte in der Trennebene. Der eine Körper wurde durch die Heizplatte, der andere durch das darunter befindliche CO_2 gebildet. Die Wärme wird ausschließlich durch Wärmeleitung transportiert. Das im CO_2 entstehende Temperaturfeld läßt sich nach der Theorie der instationären Wärmeleitung [41] durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\vartheta = \frac{2q}{\lambda} \sqrt{at} \operatorname{ierfc}(x/2\sqrt{at}) \quad (1)$$

(ϑ : Temperaturerhöhung gegenüber dem homogenen Ausgangszustand, q : Wärmestromdichte in das CO_2 , a : Temperaturleitfähigkeit, λ : Wärmeleitfähigkeit, t : Zeit seit Einschalten der Heizung, x : Abstand von der Heizfläche).

In [23] wurden folgende Abweichungen von der oben beschriebenen idealen Anordnung berücksichtigt:

1. Der Einfluß der aufgedampften Schichten. Da sie nur $0.1 \mu\text{m}$ stark sind, haben sie keinen Einfluß auf die Konstanz des Wärmestromes.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte. Eine analytische Lösung der instationären Wärmeleitungsgleichung mit temperaturabhängigen Stoffwerten ist nicht möglich. Daher wurden für den Versuchspunkt, der dem kritischen Punkt am nächsten kam, numerische Lösungen für das Temperaturprofil mit kon-

stanten und mit temperaturabhängigen Stoffwerten errechnet und miteinander verglichen. Die Unterschiede erreichten maximal 0.1% bei Ende der Versuchszeit am Rand der Grenzschicht. Die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte ist daher vernachlässigbar.

3. Das endliche Kuvettenvolumen. Wegen der Ausdehnung der erwärmten Schichten steigt der Druck während des Versuches minimal an, wohingegen bei der Ableitung von Gleichung (1) von konstantem Druck ausgegangen wird. Dieser Effekt ist eng verknüpft mit der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte. Der Fehler der bei der Annahme eines konstanten Druckes gemacht wird, liegt ebenfalls bei maximal 0.1% .

4. Der Einfluß der endlichen Dicke der Heizplatte. Da die Heizplatte nur 9 mm stark war, beschreibt Gleichung (1) den Wärmeleitungsvorgang nur für genügend kleine Versuchszeiten. Die maximal zulässigen Versuchszeiten lagen bei allen Versuchen über den tatsächlich erreichten.

Mit den Annahmen der idealen Interferometrie (z.B. [21, 42]) ist der Zusammenhang zwischen der durch Gleichung (1) beschriebenen Temperaturerhöhung und der aus den Interferogrammen ablesbaren Interferenzstreifenordnung k gegeben durch

$$k = \left| \frac{\partial n}{\partial T} \right| \frac{l}{\Lambda} \cdot \vartheta \quad (2)$$

(Λ : Lichtwellenlänge, n : Brechungsindex, l : Modelllänge). Setzt man Gleichung (1) in (2) ein und verwendet dabei die beiden Größen

$$A = 2\sqrt{a} \quad (3)$$

und

$$B = \frac{q}{\lambda} \frac{l}{\Lambda} \left| \frac{\partial n}{\partial T} \right| \quad (4)$$

dann erhält man

$$k = A \cdot B \sqrt{t} \operatorname{ierfc}(x/A\sqrt{t}) \quad (5)$$

Wegen der vernachlässigbaren Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte sind sowohl A als auch B bei allen Versuchsbedingungen konstante Größen.

Durch Vermessen der Interferenzextrema erhält man aus jedem Interferogramm einen ganzen Satz an zusammengehörigen Paaren der Streifenordnung k und des Ortes x , aus dem man bei Kenntnis der Versuchszeit die Konstanten A und B berechnen kann.

Wegen des besseren Fehlerausgleichs wurden an jedem Versuchspunkt mehrere Interferogramme zu verschiedenen Versuchszeiten aufgenommen und mit Hilfe einer nichtlinearen Optimierung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [43] ausgewertet, so daß stets aus 100 bis 250 einzelnen k, x -Wertepaaren sich schließlich die beiden Konstanten A und B ergaben.

A führt über Gleichung (3) direkt auf die Temperaturleitfähigkeit a , die man somit allein aus der gemessenen Interferenzstreifenverteilung und den Aufnahmezeiten der Interferogramme ermitteln kann, also insbesondere ohne die Wärmestromdichte kennen zu müssen noch das $\partial n / \partial T$. Beide Größen müssen lediglich bei jedem einzelnen Versuch konstant sein. Aus B läßt sich im Prinzip über Gleichung (4) die Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Bei den vorliegenden Bedingungen war es jedoch im allgemeinen genauer, die Wärmeleitfähigkeit über die Beziehung

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \quad (6)$$

zu berechnen. Das aus Gleichung (4) gewonnene λ wurde lediglich für Kontrollzwecke verwendet, wobei das in Gleichung (4) eingehende $\partial n / \partial T$ über die Lorentz-Lorenz-Beziehung aus der Refraktionskonstanten [44] und dem $\partial \rho / \partial T$ aus den Zustandsgleichungen [38-40, 45, 46] berechnet wurde. Für q darf in Gleichung (4) natürlich nur der Anteil der Wärmestromdichte eingesetzt werden, der in das CO_2 fließt.

Korrekturen an der idealen Interferometrie

Wegen der starken Krümmung der Lichtstrahlen im kritischen Gebiet - die Interferenzstreifendichte $1/d$ ist gegeben durch

$$\frac{1}{d} = \frac{\varepsilon}{\Lambda} \quad (7)$$

(d : Interferenzstreifenabstand, ε : Ablenkwinkel der Lichtstrahlen, Λ : Lichtwellenlänge) - ist der Gültigkeitsbereich der Näherungen der idealen Interferometrie im vorliegenden Fall weit überschritten und daher sind die Gleichung (2) und die daraus abgeleitete Gleichung (5) nur mit Korrekturen anwendbar. Dem nicht idealen Verhalten wurde auf zweierlei Weise Rechnung

getragen: erstens wurde die optimale Modelllänge und eine optimale Fokussierebene berechnet, so daß die Abweichungen von der idealen Interferometrie minimal werden (in dieser Fokussierebene war, wie bereits erwähnt, die Maßstabsskala angebracht) und zweitens war im Auswerteprogramm der ersten Optimierung der beiden Größen A und B nach Gleichung (5) noch eine Iteration nachgeschaltet, bei der die Lichtwege durch das Modell schrittweise berechnet und mit den beobachteten Gangunterschieden verglichen werden. Mit den Differenzen wurden die gemessenen Interferogramme korrigiert, um sie mit den Interferogrammen zur Übereinstimmung zu bringen, die bei Gültigkeit der idealen Interferometrie beobachtet worden wären. Die Werte für A und B der vorhergehenden Iteration wurden jeweils zur Berechnung des Brechzahlfeldes für die nächste Iteration verwendet. Aus den so errechneten idealen Interferogrammen wurden dann schließlich die beiden endgültigen Größen A und B ermittelt. Das hier nur skizzierte Verfahren zur Bestimmung der optimalen Fokussierebene und zur Korrektur der beobachteten Interferogramme ist in [23] und in [42] ausführlich beschrieben.

Mit Hilfe des Auswerteprogrammes war es auch möglich, den Einfluß einer Reihe von Fehlerursachen auf das Ergebnis zu studieren. Im einzelnen wurden folgende Fehlerquellen untersucht:

1. Unvollkommenheiten der Nullfeldeinstellung
2. ein von Null abweichender Eintrittswinkel in das Modell
3. Fehler bei der Bestimmung des Abbildungsmaßstabes und des Maßstabsabstandes von der Heizfläche
4. Fehler bei der Einstellung der Fokussierebene
5. Fehler in der Versuchszeit.

Die Auswirkungen der einzelnen Fehlerquellen auf die Ergebnisse blieben stets in tolerierbaren Grenzen. Genaue Angaben hierzu finden sich in [23].

Zustandsgleichungen

Wie bereits erwähnt, wurde die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (6) aus der gemessenen Temperaturleitfähigkeit berechnet. Die Dichte und die spezifische Wärmekapazität c_p wurden dabei aus den gemessenen p, T -Daten der einzelnen Versuche mit Hil-

Tabelle 3. Unterschiede in der Temperaturskala zwischen Michels et al. (T_M) [31, 32] und der IPTS 68 ($T_{IPTS\ 68}$) nach [29] und [52]

T_M	$T_M - T_{IPTS\ 68}$	T_M	$T_M - T_{IPTS\ 68}$	T_M	$T_M - T_{IPTS\ 68}$
2.853	0.071	28.052	0.044	31.320	0.034
10.822	0.073	29.929	0.038	31.523	0.039
19.874	0.075	30.409	0.041	32.054	0.036
25.070	0.093	31.013	0.031	34.721	0.029
25.298	0.093	31.185	0.031	40.087	0.021

fe von Zustandsgleichungen berechnet. Im kritischen Gebiet wurde eine Zustandsgleichung von Sengers et al. [38-40] verwendet, deren Gültigkeitsbereich durch

$$|\rho - \rho_{kr}| / \rho_{kr} \leq 0.3 \quad \text{und} \quad |T - T_{kr}| / T_{kr} \leq 0.03$$

gegeben ist. Sie entspricht den auf Widom [47] und Griffiths [48] zurückgehenden "scaling laws", hat eine Parameterform, die von Schofield, Ho und Lister [49-51] vorgeschlagen wurde und gibt das anomale Verhalten der Zustandsgrößen im kritischen Gebiet sehr gut wieder. Der normale Verlauf wird dabei durch Hintergrundterme beschrieben, für die Polynome nach Angabe von Sengers und Cook [52] verwendet wurden.

Außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Sengerschen Zustandsgleichung wurde eine Gleichung von Meyer-Pittroff und Grigull [45, 46] benützt, die einen Gültigkeitsbereich von $203\text{ K} < T < 1274\text{ K}$; $p < 600\text{ bar}$ und $\rho < 1.25\text{ g/cm}^3$ hat. Entsprechend ihrem großen Gültigkeitsbereich gibt sie Meßwerte im kritischen Gebiet nicht so gut wieder, wie die Sengersche Zustandsgleichung. In diesem Bereich erreichen die Abweichungen bei der Dichte auf den betrachteten Isothermen bis zu 4%, wobei sich die unterkritischen Dichten nach Meyer-Pittroff zu groß, die überkritischen zu klein ergeben, d.h. die Isothermen eines p, v -Diagrammes verlaufen dort zu steil. Eine Folge dieses Defektes ist, daß sich die Kompressibilität, der Ausdehnungskoeffizient und die spezifische Wärmekapazität c_p im kritischen Gebiet zu klein ergeben. Die maximalen Unterschiede bei den α - und den c_p -Werten zwischen den beiden Zustandsgleichungen erreichen auf den Isothermen dieser Arbeit etwa 50% (vgl. Bild 1 und 2).

Entsprechend der Argumentation in [29] weisen die Isothermen der ansonsten als sehr genau erachteten

Messungen von Michels et al. [31, 32] unterschiedlich große Temperaturfehler auf (Tabelle 3). Da diese Messungen auch bei der Aufstellung der Zustandsgleichung von Meyer-Pittroff et al. verwendet wurden, muß auch bei dieser Zustandsgleichung mit einem entsprechenden Fehler gerechnet werden. Durch Vergleich mit der kritischen Isochore nach [29] ergab sich, daß der Fehler bei den überkritischen Isothermen etwa 0.027 K und auf der 25 °C-Isothermen 0.09 K beträgt. Bei der Aufstellung der Sengersschen Zustandsgleichung wurden die Korrekturen nach Tabelle 2 bereits berücksichtigt.

Ergebnisse

Die Meßergebnisse auf den einzelnen Isothermen sind in den Tabellen 4 bis 7 zusammengestellt. Die erste

Tabelle 4. Ergebnisse auf der 25 °C-Isothermen

Zust	T	p	ρ	$a \cdot 10^8$	B	$\lambda \cdot 10^2$	$\eta_{ges.}$	ΔT	d
gl	°C	bar	g/cm ³	m ² /s	mm ⁻¹	W/m·K	mW/cm ²	K	mm
M 25.011	31.099	0.0670	19.240	3.0	1.53	33.170	0.6900	2.22	
M 25.009	41.021	0.0967	13.840	4.8	1.91	22.590	0.4326	2.15	
M 25.013	51.085	0.1361	7.913	5.0	2.06	8.444	0.1828	1.52	
M 25.016	57.873	0.1742	5.340	8.0	2.55	5.539	0.1155	1.52	
M 25.014	60.921	0.1984	4.064	12.2	2.95	4.603	0.1016	1.46	
M 25.015	61.915	0.2083	3.540	12.7	3.08	3.740	0.0667	1.19	
M 25.012	62.888	0.2195	2.899	12.5	3.15	2.611	0.0480	1.12	
M 25.012	63.535	0.2284	2.723	15.6	3.55	2.569	0.0509	1.12	
M 25.015	64.298	0.2407	2.188	20.5	3.78	2.171	0.0468	1.20	
M 25.014	64.309	0.2410	2.153	20.4	3.73	2.177	0.0456	1.16	
M 25.014	64.327	0.2413	2.232	7.7	3.90	0.836	0.0183	0.91	
M 25.013	66.143	0.7247	2.066	18.5	8.44	1.615	0.0290	1.03	
M 25.015	66.255	0.7251	2.051	17.9	8.33	1.615	0.0297	1.06	
M 24.975	66.242	0.7259	2.122	16.4	8.57	1.412	0.0238	1.01	
M 24.979	66.775	0.7288	2.181	15.3	8.56	1.413	0.0276	1.15	
M 25.004	67.295	0.7311	2.201	16.1	8.45	1.614	0.0291	1.06	
M 25.012	71.637	0.7505	2.683	17.6	8.80	2.352	0.0405	1.13	
M 24.981	74.454	0.7611	2.858	12.8	8.74	2.076	0.0432	1.37	
M 25.015	90.333	0.8507	3.548	20.1	8.87	5.054	0.0889	1.37	
M 25.014	99.751	0.8176	3.836	16.0	9.02	4.856	0.0858	1.35	
M 25.016	117.133	0.8423	4.379	14.6	9.58	5.475	0.0933	1.39	
M 25.010	145.607	0.8728	4.749	11.5	9.73	5.563	0.0996	1.49	
M 25.010	158.213	0.8839	5.160	10.9	10.37	5.628	0.0842	1.19	
M 25.007	188.866	0.9070	5.598	9.0	10.88	5.580	0.1250	1.93	
M 25.020	204.765	0.9173	5.755	17.1	11.05	11.300	0.2339	2.14	
M 25.007	225.827	0.9299	6.062	7.0	11.49	4.957	0.1125	1.98	
M 25.012	282.617	0.9587	6.672	12.2	12.36	10.540	0.1620	1.50	
M 25.006	282.656	0.9588	6.519	11.9	12.08	10.210	0.1728	1.68	
M 25.012	315.309	0.9729	7.054	12.7	12.97	11.760	0.1829	1.62	
M 25.012	400.531	1.0045	7.413	12.9	13.47	14.070	0.2447	1.94	

Tabelle 7. Ergebnisse auf der 34.8 °C-Isothermen

Zust gl	T °C	p bar	ρ g/cm ³	$a \cdot 10^8$ m ² /s	B mm ⁻¹	$\lambda \cdot 10^2$ W/m·K	α_{ges} mW/cm ²	ΔT K	d mm
M 34.820	66.182	0.1939	5.531	6.9	2.90	4.627	0.0879	1.35	
M 34.828	73.077	0.2519	3.209	13.0	3.89	2.980	0.0637	1.29	
M 34.825	75.428	0.2839	2.337	16.3	4.61	2.060	0.0428	1.20	
M 34.821	77.033	0.3157	1.619	18.1	5.22	1.240	0.0236	0.90	
S 34.822	77.987	0.3384	1.191	20.2	5.62	0.832	0.0148	0.74	
S 34.812	78.089	0.3421	1.238	21.3	6.17	0.838	0.0220	1.27	
S 34.809	78.393	0.3531	1.108	22.8	6.45	0.736	0.0190	1.21	
S 34.813	78.655	0.3633	0.959	21.0	6.42	0.584	0.0157	1.18	
S 34.815	78.994	0.3787	0.839	24.6	6.88	0.521	0.0121	1.00	
S 34.823	79.068	0.3819	0.831	27.9	7.08	0.588	0.0093	0.65	
S 34.812	79.180	0.3886	0.804	25.5	7.45	0.483	0.0104	0.95	
S 34.813	79.378	0.3999	0.697	27.7	7.33	0.426	0.0086	0.81	
S 34.808	79.547	0.4110	0.685	30.5	8.08	0.425	0.0090	0.93	
S 34.811	79.663	0.4185	0.631	31.1	7.96	0.392	0.0069	0.72	
S 34.821	79.809	0.4278	0.604	31.2	8.16	0.356	0.0070	0.84	
S 34.810	79.945	0.4392	0.570	31.6	8.30	0.336	0.0061	0.77	
S 34.821	80.029	0.4443	0.565	43.7	8.40	0.494	0.0064	0.55	
S 34.821	80.059	0.4466	0.553	43.2	8.31	0.491	0.0089	0.87	
S 34.810	80.083	0.4498	0.570	33.2	8.69	0.336	0.0067	0.84	
S 34.809	80.217	0.4604	0.533	33.6	8.36	0.334	0.0065	0.80	
S 34.808	80.351	0.4709	0.562	33.9	8.90	0.334	0.0063	0.81	
S 34.813	80.522	0.4830	0.543	33.5	8.46	0.333	0.0062	0.79	
S 34.810	80.682	0.4947	0.544	32.5	8.19	0.335	0.0061	0.73	
S 34.808	80.865	0.5068	0.562	30.0	7.98	0.335	0.0064	0.74	
S 34.808	81.060	0.5182	0.643	27.7	8.48	0.335	0.0059	0.74	
S 34.808	81.265	0.5289	0.667	26.2	8.12	0.366	0.0079	0.88	
S 34.808	81.428	0.5365	0.684	27.4	7.82	0.391	0.0071	0.72	
S 34.811	81.681	0.5468	0.740	27.2	7.72	0.454	0.0097	0.88	
S 34.824	81.886	0.5534	0.741	34.1	7.25	0.649	0.0117	0.08	
S 34.815	82.041	0.5593	0.886	28.5	8.19	0.588	0.0129	1.06	
S 34.811	82.501	0.5731	0.952	23.9	7.70	0.588	0.0133	1.09	
S 34.817	83.048	0.5864	1.135	25.6	8.06	0.789	0.0189	1.28	
S 34.824	83.602	0.5966	1.120	17.3	7.19	0.595	0.0123	0.89	
S 34.821	84.456	0.6107	1.381	19.4	7.78	0.855	0.0195	1.20	
M 34.804	85.453	0.6195	1.458	20.0	7.68	1.057	0.0209	0.97	
M 34.832	86.545	0.6317	1.653	33.2	7.96	2.140	0.0319	0.88	
M 34.799	86.779	0.6352	1.574	23.0	7.41	1.481	0.0331	1.22	
M 34.840	90.516	0.6662	2.076	17.7	7.92	1.663	0.0323	1.18	
M 34.835	91.618	0.6736	2.195	27.0	8.00	2.876	0.0500	1.17	
M 34.843	101.297	0.7191	2.778	22.4	7.92	3.932	0.0725	1.33	
M 34.833	102.548	0.7237	2.888	19.0	8.06	3.522	0.0575	1.12	
M 34.834	111.681	0.7504	3.209	22.3	8.02	5.009	0.0869	1.25	
M 34.832	127.000	0.7826	3.922	19.8	8.81	6.129	0.1004	1.33	
M 34.831	130.935	0.7894	3.986	16.7	8.79	5.471	0.0940	1.33	
M 34.838	151.422	0.8187	4.320	14.9	8.89	6.040	0.1121	1.36	
M 34.833	153.154	0.8209	4.309	15.6	8.83	6.540	0.1155	1.44	
M 34.837	171.859	0.8416	4.842	16.7	9.56	7.871	0.1438	1.67	
M 34.835	176.360	0.8461	4.755	19.5	9.32	9.899	0.1724	1.64	
M 34.838	191.854	0.8602	4.952	17.4	9.51	9.255	0.1626	1.57	
M 34.835	221.689	0.8835	5.554	14.8	10.38	9.379	0.1677	1.70	
M 34.833	253.418	0.9043	5.662	15.1	10.38	11.250	0.1983	1.72	
M 34.838	273.539	0.9159	5.718	14.2	10.39	11.230	0.2179	1.90	
M 34.832	294.009	0.9269	6.569	12.9	11.86	11.274	0.1905	1.82	
M 34.838	320.459	0.9398	6.154	12.5	11.03	10.720	0.1960	1.78	
M 34.833	353.491	0.9546	6.975	10.9	12.43	10.470	0.1830	1.81	
M 34.840	382.081	0.9662	6.693	11.5	11.88	11.550	0.1915	1.63	
M 34.834	404.272	0.9747	6.885	12.0	12.20	12.380	0.2232	1.88	
M 34.837	433.075	0.9850	7.160	11.5	12.67	12.920	0.2113	1.73	
M 34.835	456.250	0.9928	7.891	10.8	13.96	12.960	0.2148	1.96	
M 34.833	487.043	1.0025	8.014	11.1	14.17	14.190	0.2438	1.98	

Maxima läßt sich zwanglos durch die nach der Zustandsgleichung von Meyer-Pittroff zu kleine spezifische Wärme erklären. Dieser Fehler ist typisch für analytische Zustandsgleichungen mit einem großen Gültigkeitsbereich. Verwendet man dagegen die Zustandsgleichung von Sengers et al., dann ergibt sich im kritischen Gebiet der in Bild 17 dargestellte Verlauf.

Da für die Beurteilung einer technischen Anwendung mehr der Druck als der Dichtebereich interessiert, in dem die Maxima der Wärmeleitfähigkeit auftreten, ist in Bild 18 ausschnittsweise λ über p aufgetragen.

Vergleich mit anderen Autoren

Über direkte Messungen der Temperaturleitfähigkeit von Kohlendioxid wird in der Literatur nur sehr selten berichtet. Bei Bedarf wird sie meist, wie z.B. von Sengers für das Diagramm in [53], nach Gleichung (6) aus der Wärmeleitfähigkeit berechnet. Die einzigen direkt vergleichbaren Messungen stammen aus Lichtstreuexperimenten von Swinney and Cummins [54] auf der kritischen Isochore, wo die Resultate mit den eigenen Ergebnissen sehr gut übereinstimmen (vgl. Bild 19, das im wesentlichen aus [54] entnommen ist).

Eine weitere Meßserie der Temperaturleitfähigkeit wurde von Amirkanov, Usmanov und Norden [56] publiziert, die ein Differentialinterferometer nach Gustafsson [57] benutzten, mit dem sie das Temperaturfeld an einer senkrechten Heizfolie bis zum Einsetzen der Konvektion beobachteten und daraus die Temperaturleitfähigkeit nach einem graphischen Verfahren bestimmen.

Bild 20 ist dieser Arbeit [56] unverändert entnommen. Berechnet man jedoch aus den angegebenen p, T -Daten die Dichte neu und trägt über dieser die Werte für die Temperaturleitfähigkeit auf, dann ergeben sich für die einzelnen Isothermen die in Bild 21 gezeichneten Kurven. Für die Berechnung der Dichten in Bild 21 wurde zwar die Zustandsgleichung von Meyer-Pittroff et al. [45, 46] verwendet, doch ergibt sich auch bei Verwendung der Sengersschen Zustandsgleichung [38-40] ein ähnliches Bild, da sich die Dichten nicht so sehr unterscheiden (vgl. Bild 15). Die schlechte Übereinstimmung mit den eigenen

ren in Bild 15 werden nur durch die unterschiedlichen Dichten der beiden Zustandsgleichungen verursacht.

Bild 16 zeigt die Isothermen der Wärmeleitfähigkeit, falls für deren Berechnung nur ρ - und c_p -Werte nach der Zustandsgleichung von Meyer-Pittroff verwendet werden. Auffällig ist das unmotiviert Auftreten von kamelhöckerartigen Doppelmaxima auf der 32.1 °C- und der 34.8 °C-Isothermen. Auch bei 31.2 °C würde ein derartiges Doppelmaximum auftreten, nur ist es dort von der Streuung der Meßwerte überdeckt. Der Einbruch zwischen den beiden

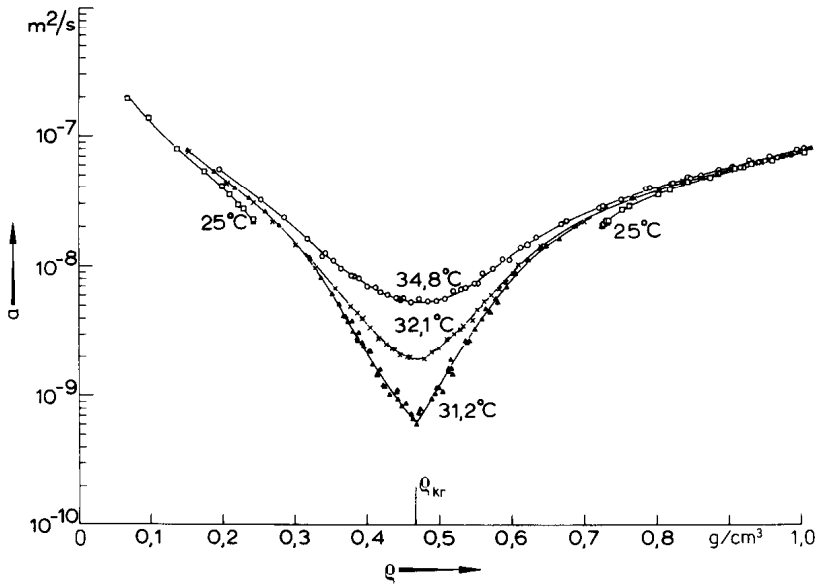


Bild 14. Die gemessenen Isothermen der Temperaturleitfähigkeit α , aufgetragen über der Dichte, die nach den Angaben der Tabellen 4-7 berechnet wurde

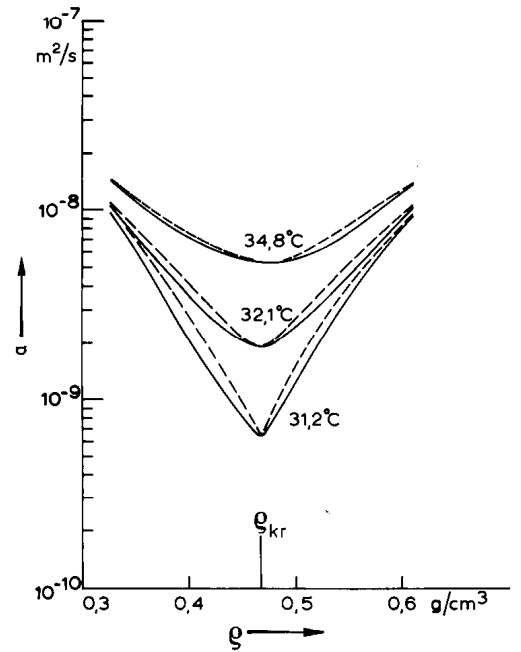


Bild 15. Die Temperaturleitfähigkeit von CO₂ im kritischen Gebiet. Durchgezogene Kurven: Dichte berechnet nach Sengers et al. [38-40]; gestrichelte Kurven: Dichte berechnet nach Meyer-Pittroff et al. [45, 46]

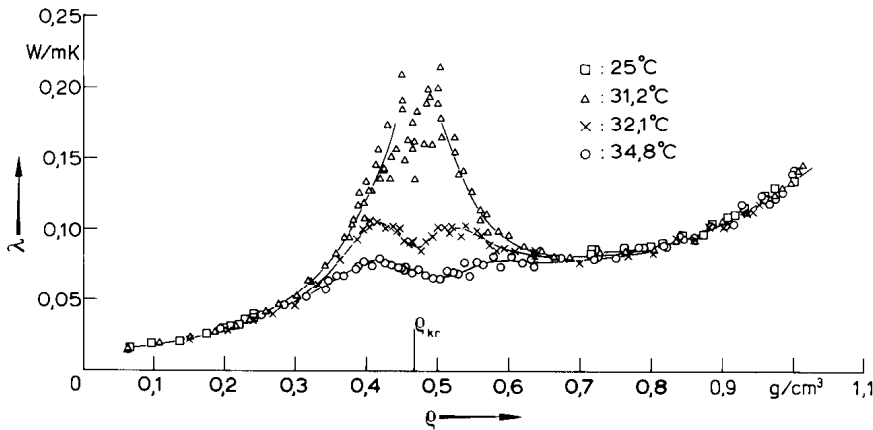


Bild 16. Aus der Temperaturleitfähigkeit berechnete Wärmeleitfähigkeit von CO₂, falls für die Umrechnung die Dichte und die spezifische Wärmekapazität c_p nach Meyer-Pittroff verwendet wird. Auffällig ist das unmotiviert Auftreten von Doppelmaxima im kritischen Gebiet, das vor allem durch Fehler in der spezifischen Wärmekapazität verursacht wird

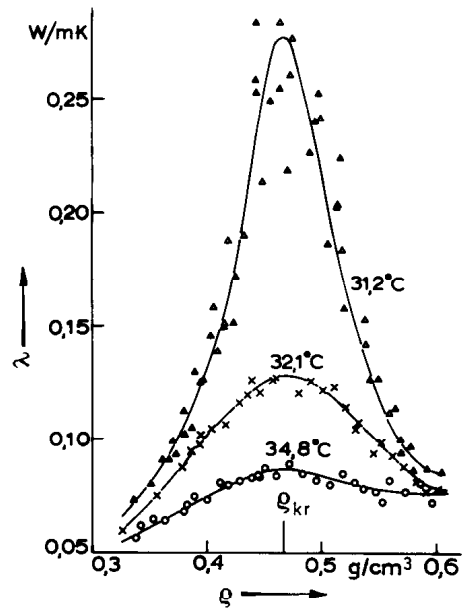


Bild 17. Die Wärmeleitfähigkeit von CO₂ im kritischen Gebiet, falls für die Umrechnung aus der Temperaturleitfähigkeit die Dichte und die spezifische Wärmekapazität c_p nach Sengers et al. [38-40] verwendet wird

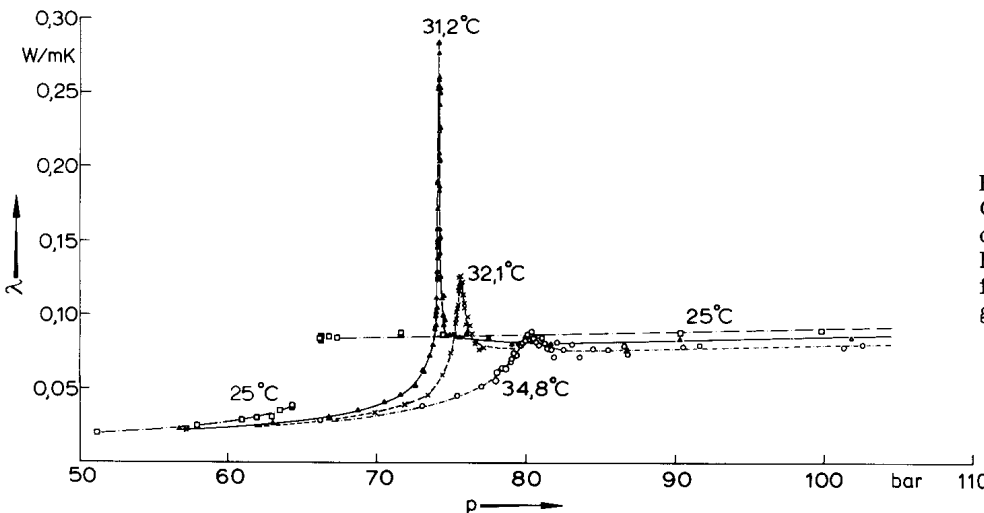


Bild 18. Die Wärmeleitfähigkeit von CO₂ als Funktion des Druckes

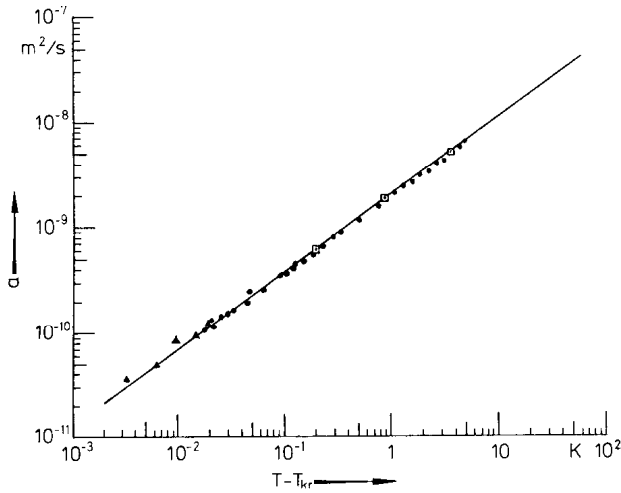


Bild 19. Die Temperaturleitfähigkeit von CO₂ auf der kritischen Isochore als Funktion von $T - T_{kr}$. •: nach Lichtstreuexperimenten von Swinney und Cummins [54]; Δ: nach Seigel und Wilcox [55]; □: eigene Messungen

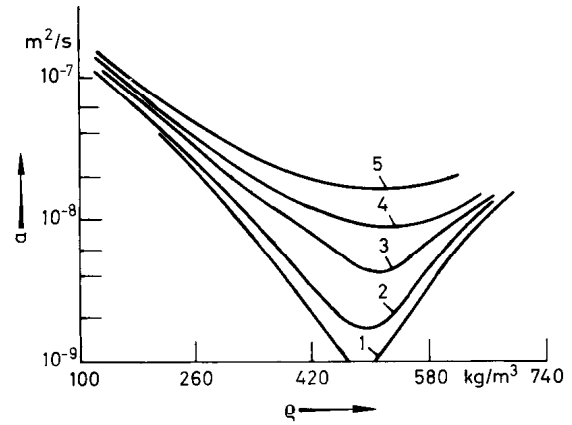


Bild 20. Die Temperaturleitfähigkeit von CO₂ nach Amirkanov, Usmanov und Norden [56]. 1: 31.18 °C, 2: 32.3 °C, 3: 34.72 °C, 4: 40 °C, 5: 50 °C. Dieses Diagramm ist der Originalarbeit direkt entnommen

Messungen, nicht nur im kritischen Gebiet, ist offensichtlich.

Vermutlich handelt es sich bei der Meßwerttabelle in [56] um geglättete Werte, wobei möglicherweise bei der Glättung Fehler unterliefen. Da an einer senkrechten Heizfolie und mit minimalen Temperaturdifferenzen von 0.03 K (also um gut zwei Zehnerpotenzen mehr als bei den eigenen Versuchen) gemessen wurde, müßte auch in einem viel größeren Gebiet, als der Lücke der 31.2 °C-Isotherme entspricht Konvektion aufgetreten sein.

Die starke Erwärmung in [56] war wohl notwendig, weil in einem Differentialinterferometer für die gleiche Interferenzstreifenanzahl bei sonst gleichen Bedingungen die Temperaturdifferenzen erheblich größer sein müssen als in einem normalen Interferometer. Dieser Effekt läßt sich auch durch ein längeres Modell (bei Amirkanov et al. 160 mm im Vergleich zu 40 mm bei den eigenen Messungen) nicht kompensieren, denn ein zu langes Modell ist wegen der starken Lichtstrahlkrümmung im kritischen Gebiet nicht unbedenklich. Aus den dargelegten Gründen und nach der eigenen Erfahrung erscheint die in [56] angewandte Meßmethode für das kritische Gebiet wenig geeignet.

Für den Vergleich der eigenen Messungen der Temperaturleitfähigkeit mit den Wärmeleitfähigkeitswerten von Michels, Sengers und van der Gulik [7] wurde die Darstellung der Wärmeleitfähigkeit λ gewählt, da

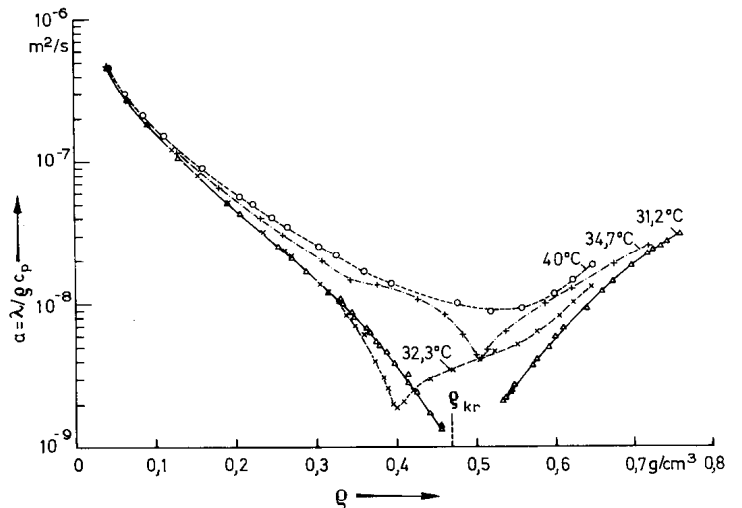


Bild 21. Die Temperaturleitfähigkeit von CO₂ nach Amirkanov et al. [56]. Die α -Werte sind einer Tabelle der Originalarbeit entnommen, die zugehörigen Dichten wurden aus den angegebenen p, T -Daten mit Hilfe der Zustandsgleichung von Meyer-Pittroff et al. [45, 46] berechnet

in einem λ -Diagramm wegen der viel geringeren Änderungen der Wärmeleitfähigkeit die Unterschiede deutlicher hervortreten als in einem α -Diagramm. Die in Bild 22 gestrichelt gezeichneten Linien sind die Isothermen der Wärmeleitfähigkeit nach Michels et al. (aus Bild 3 entnommen), die durchgezogenen stellen die eigenen Ergebnisse (aus Bild 17) dar.

Bedenkt man, daß die in die Umrechnung eingehende spezifische Wärmekapazität c_p auch nach der

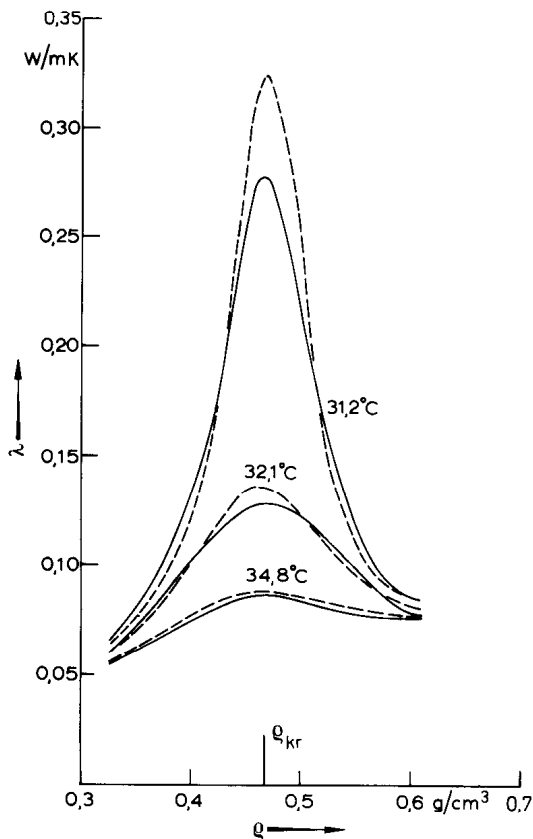


Bild 22. Die Wärmeleitfähigkeit von CO_2 im kritischen Gebiet. Gestrichelte Linien: Messungen von Michels, Sengers und van der Gulik [7] aus Bild 3 übernommen; durchgezogene Linien: eigene Messungen, aus Bild 17 entnommen

Zustandsgleichung von Sengers et al. sicher mit gewissen Fehlern behaftet ist, dann ist die Übereinstimmung überraschend gut. Der Verlauf der Abweichungen der 31.2°C - und der 32.1°C -Isothermen in Bild 22 legt die Vermutung nahe, daß die Isothermen bei kritischer Dichte noch zu steil, in einiger Entfernung dagegen zu flach sind und daß sich daher $c_{p,kr}$ zu klein, die c_p -Werte für $\rho \geq \rho_{kr}$ dagegen zu groß ergeben.

Außerhalb des kritischen Gebietes, wo zur Umrechnung der Temperaturleit Zahlen die Gleichung von Meyer-Pittroff et al. verwendet wurde, liegen im gasförmigen Gebiet die eigenen λ -Werte um bis zu 15% unter den Meßwerten von Michels et al.. Im Flüssigkeitsgebiet zwischen $0.7 < \rho < 0.9 \text{ g/cm}^3$ sind die Michelschen Meßwerte um ca. 5% kleiner als die eigenen Ergebnisse. Vermutlich sind auch diese Abweichungen auf die fehlerbehafteten c_p -Werte zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Messung der Wärmeleitfähigkeit von Murthy und Simon [14] auf der kritischen Isochore bei überkritischen Temperaturen liegen über den Werten von Michels, Sengers und van der Gulik [7] und damit auch über jenen der eigenen Arbeit. Möglicherweise wurde bei [14] nicht genügend auf Konvektionsfreiheit geachtet.

Literatur

1. Kardos, A.: Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten. Zeitschr. ges. Kälte-Ind. 41 (1934) 1-6 und 29-35
2. Kardos, A.: Theorie der Wärmeleitung von Flüssigkeiten. Forsch. Gebiete Ingenieurw. 5 (1934) 14-24
3. Sellschopp, W.: Wärmeleitvermögen der Kohlensäure in der Nähe ihres kritischen Punktes. Forsch. Gebiete Ingenieurw. 5 (1934) 162-172
4. Plank, R.: Wärmeleitfähigkeit von Kohlensäure. Forsch. Gebiete Ingenieurw. 5 (1934) 289
5. Guildner, L.A.: The Thermal Conductivity of Carbon Dioxide in the Region of the Critical Point. Proc. Nat. Acad. Sciences, U.S.A. 44 (1958) 1149-1153
6. Guildner, L.A.: Thermal Conductivity of Gases. J. Res. Nat. Bur. Stand. 66A (1962) 333-368
7. Michels, A.; Sengers, J.V.; van der Gulik, P.S.: The Thermal Conductivity of Carbon Dioxide in the Critical Region. II Measurements and Conclusions. Physica 28 (1962) 1216-1237
8. Michels, A.; Sengers, J.V.: The Thermal Conductivity of Carbon Dioxide in the Critical Region. III Verification of the Absence of Convection. Physica 28 (1962) 1238-1264
9. Simon, H.A.; Eckert, E.R.G.: Laminar Free Convection in Carbon Dioxide Near its Critical Point. Int. J. Heat Mass Transf. 6 (1963) 681-690
10. Needham, D.P.; Ziebland, H.: The Thermal Conductivity of Liquid and Gaseous Ammonia, and its Anomalous Behaviour in the Vicinity of the Critical Point. Int. J. Heat Mass Transf. 8 (1965) 1387-1414
11. Lis, J.; Kellard, P.O.: Measurements of the Thermal Conductivity of Sulphur Hexafluoride and Nitrogen. Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 1099-1104
12. Bailey, B.J.; Kellner, K.: The Thermal Conductivity of Argon Near the Critical Point. Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 1645-1647 and: The Thermal Conductivity of Liquid and Gaseous Argon. Physica 39 (1968) 444-462
13. Kerrisk, J.F.; Keller, W.E.: Thermal Conductivity of Fluid He^3 and He^4 at Temperatures Between 1.5 and 4.0 K and for Pressures up to 34 Atm. Phys. Rev. 177 (1969) 341-351
14. Murthy, M.L.R.; Simon, H.A.: Measurements of Thermal-Conductivity Divergence in the Supercritical Region of CO_2 . Phys. Rev. A2 (1970) 1458-1460
15. Roder, H.M.; Diller, D.E.: Thermal Conductivity of Gaseous and Liquid Hydrogen. J. Chem. Phys. 52 (1970) 5928-5949

16. Tufeu, R.; Le Neindre, B.; Bury, P.: Etude expérimentale de la conductivité thermique du xenon. *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris* 273 B (1971) 113-115
17. Le Neindre, B.; Tufeu, R.; Bury, P.; Sengers, J.V.: Thermal Conductivity of Carbon Dioxide and Steam in the Supercritical Region. *Ber. Bunsen Ges.* 77 (1973) 262-275
18. van Oosten, J.: De warmtegeleidingcoëfficiënt van xenon in het kritisch gebied. Diss. Univ. Amsterdam, 1974
19. Sirota, A.M.; Latunin, V.I.; Beljaeva, G.M.: Die experimentelle Untersuchung der Maxima der Wärmeleitfähigkeit von Wasser im kritischen Gebiet (Russisch), *Teploenergetika* No. 6 (1976), 84-88; sowie die dort zitierten älteren Arbeiten.
20. Stanley, H.E.: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, S. 203-204. Oxford: Clarendon Press 1971
21. Hauf, W.; Grigull, U.: Optical Methods in Heat Transfer. In: "Advances in Heat Transfer", Vol. 6, 133-366. New York: Academic Press 1970
22. Becker, H.; Grigull, U.: Ein holographisches Realzeit-Interferometer zur Messung von Phasenänderungen transparenter Objekte. *Optik* 35 (1972) 223-236
23. Becker, H.: Messung der Temperatur- und der Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid im kritischen Gebiet mittels holographischer Interferometrie nach einem instationären Verfahren. Diss. TU-München, 1977
24. Bach, J.; Grigull, U.: Instationäre Messung der Wärmeleitfähigkeit mit optischer Registrierung. *Wärme- und Stoffübertragung* 3 (1970) 44-57
25. Bach, J.: Instationäre Messung der Wärmeleitfähigkeit mit optischer Registrierung. Diss. TH München, 1969
26. Internationale Praktische Temperaturskala von 1968. *PTB Mitteilungen* 79 (1969) 123-125
27. Echelle Internationale Pratique de Température de 1968. *Comptes Rendus des Séances de la Treizième Conférence Générale des Poids et Mesures*, Paris 10-16 Oct. 1967, 15 Oct. 1968, pp. A 1-A 24
28. Cross, J.L.: Reduction of Data for Piston Gage Pressure Measurements. N.B.S. Monograph 65 (1963)
29. Levelt Sengers, J.H.M.; Chen, W.T.: Vapor Pressure, Critical Isochore and Some Metastable States of CO₂, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 595-608
30. Moldover, M.R.: Visual Observation of the Critical Temperature and Density: CO₂ and C₂H₄. *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 1766-1778
31. Michels, A.; Blaisse, B.; Michels, C.: The Isotherms of CO₂ in the Neighbourhood of the Critical Point and Round the Coexistence Line. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 160 (1937) 358-375
32. Michels, A.; Michels, C.: Isotherms of CO₂ Between 0°C and 150°C and Pressures From 16 to 250 Atm. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 153 (1936) 201-213
33. Cook, D.: The Carbon Dioxide-Nitrous Oxide System in the Critical Region. *Proc. Roy. Soc. London A* 212 (1953) 245
34. Schmidt, E.; Thomas, W.: Präzisionsbestimmung des kritischen Punktes von Kohlensäure und Athan durch Messung der Lichtbrechung. *Forsch. Ing. Wes.* 20 (1954) 161-170
35. Wentorf, R.H. Jr.: Isotherms in the Critical Regions of Carbon Dioxide and Sulfur Hexafluoride. *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 607-614
36. Traube, K.: Messungen von Dichteschichtungen in der Umgebung des kritischen Zustandes (gasförmig - flüssig) nach einem optischen Verfahren. *VDI-Forschungsheft* 487 (1961)
37. Straub, J.: Dichtemessungen am kritischen Punkt mit einer optischen Methode bei reinen Stoffen und Gemischen. Diss. TH München, 1965
38. Murphy, T.A.; Sengers, J.V.; Levelt Sengers, J.M.H.: Analysis of the Pressure of Gases Near the Critical Point in Terms of a Scaled Equation of State. *Proc. 6. Symp. Thermophys. Prop.*, Editor: P.E. Liley, Am. Soc. Mech. Eng., New York (1973) 180-188
39. Levelt Sengers, J.M.H.; Geer, W.L.; Sengers, J.V.: Scaled Equation of State Parameters for Gases in the Critical Region. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5 (1976) 1-51
40. Sengers, J.V.; Levelt Sengers, J.M.H.: Critical Phenomena in Classical Fluids. Zur Veröffentlichung in "Progress in Liquid Physics", Editor: C.A. Croxton, Wiley, New York (1976)
41. Carslaw, H.S.; Jaeger, J.C.: Conduction of Heat in Solids, 2nd Ed. Oxford: Clarendon Press 1959
42. Becker, H.; Grigull, U.: Interferometrie transparenter Phasenobjekte, insbesondere bei hohen Interferenzstreifendichten, dargestellt an einem Beispiel aus der Wärmeübertragung. *Wärme- und Stoffübertragung* (in Vorbereitung)
43. Marquardt, D.W.: An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11 (1963) 431-441
44. Michels, A.; Hamers, J.: The Effect of Pressure on the Refractive Index of CO₂, *Physica* 4 (1937) 995-1006
45. Meyer-Pittroff, R.; Grigull, U.: Eine kanonische Zustandsgleichung für Kohlendioxid. *Wärme- und Stoffübertragung* 3 (1973) 134-145
46. Meyer-Pittroff, R.: Die Aufstellung einer kanonischen Zustandsgleichung für Kohlendioxid durch Approximation verschiedenartiger Vorgabewerte. Diss. TU München, 1973
47. Widom, B.: Equation of State in the Neighborhood of the Critical Point. *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3898-3905
48. Griffiths, R.B.: Thermodynamic Functions for Fluids and Ferromagnets Near the Critical Point. *Phys. Rev.* 158 (1967) 176-187
49. Schofield, P.: Paramagnetic Representation of the Equation of State Near a Critical Point. *Phys. Rev. Letters* 22 (1969) 606-608
50. Ho, J.T.; Litster, J.D.: Magnetic Equation of State of CrBr₃ Near the Critical Point. *Phys. Rev. Letters* 22 (1969) 603-606
51. Schofield, P.; Litster, J.D.; Ho, J.T.: Correlation Between Critical Coefficients and Critical Exponents. *Phys. Rev. Letters* 23 (1969) 1098-1102
52. Sengers, J.V.; Cook, F.J.: private Mitteilung
53. Sengers, J.V.: Thermal Conductivity and Viscosity of Simple Fluids. *Int. J. Heat Mass Transf.* 8 (1965) 1103-1116
54. Swinney, H.L.; Cummins, H.Z.: Thermal Diffusivity of CO₂ in the Critical Region. *Phys. Rev.* 171 (1968) 152-160
55. Seigel, L.; Wilcox, L.R.: Hydrostatic Corrections to the Rayleigh Linewidth in the Critical Region. *Bull. Am. Phys. Soc.* 12 (1967) 525

56. Amirkanov, D.G.; Usmanov, A.G.; Norden, P.A.: Temperaturleitfähigkeit von CO_2 in der Umgebung des kritischen Punktes. (Russ.) J. Eng. Phys. 27 (1974) 476-481
57. Gustafsson, S.E.: A Non-Steady-State Method of Measuring the Thermal Conductivity of Transparent Liquids. Z. Naturforschg. 22a (1967) 1005-1011

Hans Becker
Lehrstuhl A für Thermodynamik
Technische Universität München
D-8000 München 2, Postfach 202420
(Deutschland)
seit 1. November 1976
Linde AG
Werksgruppe TVT
Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6
D-8023 Höllriegelskreuth b. München

Prof. Dr.-Ing. U. Grigull
Lehrstuhl A für Thermodynamik
Technische Universität München
D-8000 München 2, Postfach 202420

Eingegangen am 31. März 1977