

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von reinen Kältemitteln vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt

W. Rathjen und J. Straub, München

Temperature Dependence of Surface Tension of Pure Refrigerants from Triple Point up to the Critical Point

Abstract. The surface tension of six fluids (SF_6 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , CBrF_3 , CHClF_2) have been measured by means of a modified capillary rise method. The liquid vapor densities, which are needed to calculate the surface tension, have partly been determined by means of refractive indices simultaneously measured in the same apparatus. The temperature dependence of the surface tension is described by an extended van der Waals power law $\sigma = \sigma_o (T_c - T)^\mu (1 + \dots)$. For simple fluids one term and for polar and associating fluids two terms are necessary and sufficient. The critical exponent μ is found to be 1.284 ± 0.005 and nearly independent of the molecular structure.

Zusammenfassung. Die Oberflächenspannung von sechs reinen Substanzen - SF_6 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , CBrF_3 und CHClF_2 - wurde mit Hilfe einer modifizierten Kapillarmethode gemessen. Die zur Berechnung der Oberflächenspannung erforderlichen Sättigungsdichten ρ' und ρ'' wurden teils aus vorhandenen Zustandsgleichungen, teils aus ebenfalls gemessenen Brechungsindizes bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung läßt sich durch einen erweiterten Ansatz nach van der Waals $\sigma = \sigma_o (T_c - T)^\mu (1 + \dots)$ darstellen, wobei bei einfachen Stoffen ein eingliedriger, bei polaren und assoziierenden Stoffen ein zweigliedriger Ansatz notwendig und ausreichend ist. Für den kritischen Exponenten der Oberflächenspannung wurde ein von der molekularen Substanz weitgehend unabhängiger Wert von $\mu = 1.284 \pm 0.005$ gefunden.

Formelzeichen

a^2	Laplace-Koeffizient
a	Parameter
B_o, B_{on}	Koeffizient der Koexistenzkurve
g	Erdbeschleunigung
H	Höhe, kapillare Steighöhe
LL	Lorentz-Lorenz-Funktion oder Refraktionskonstante
M	molare Masse
M	Zahl der Meßwerte
N	Zahl der unbekannt Parameter
n	Brechungsindex
p	Druck
R, r	Radius
s	Entropie
SD	Standardabweichung
T, t	Temperatur
u	innere Energie

Griechische Formelzeichen

φ	Exponent des Laplace-Koeffizienten
β	Exponent der Koexistenzkurve
Δ	2. Exponent der Oberflächenspannung
λ	Wellenlänge des Lichts
μ	Exponent der Oberflächenspannung
μ_D	Dipolmoment
ρ', ρ''	Dichte der Flüssigkeit bzw. des Dampfes
σ	Oberflächenspannung
τ	reduzierte Temperatur $(1 - T/T_c)$
χ^2	gewichtete Varianz

Indizes

c	kritischer Zustand
D	Differenz
m	Mittelwert
T	Isotherme
t	Zustand am Tripelpunkt
S	Zustand am Schmelzpunkt
σ	bezogen auf Oberfläche

1 Einleitung

Die Oberflächenspannung σ spielt bei Siede- und Kondensationsvorgängen (Keimbildung, Blasenwachs-

tum z.B.) eine entscheidende Rolle. Zur Erforschung und Vorausberechnung solcher Prozesse muß die Größe der Oberflächenspannung und insbesondere ihre Temperaturabhängigkeit bekannt sein. Ziel der vor-

liegenden Arbeit ist es, die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung anhand von sechs für Industrie (als Kältemittel) und Wissenschaft (als Modellflüssigkeit) gleichermaßen interessanten reinen Stoffen zu untersuchen.

Mit Angabe der Oberflächenspannung σ ist der Spannungs- bzw. Energiezustand einer Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf eindeutig gekennzeichnet. Zur Beschreibung der fundamentalen Zusammenhänge gilt die von Kelvin angegebene Beziehung:

$$\sigma = u_{\sigma} + T \frac{d\sigma}{dT} \quad (1)$$

wobei u_{σ} die Oberflächenenergie und $d\sigma/dT$ gleichbedeutend mit der Oberflächenentropie s_{σ} ist.

Mit steigender Temperatur nimmt σ monoton ab. Am kritischen Punkt verschwindet der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf, damit wird für $T \rightarrow T_c$

$$\sigma_{T \rightarrow T_c} \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{T \rightarrow T_c} \rightarrow 0 \quad (2)$$

und es kann die 2. Ableitung

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dT^2} \right)_{T \rightarrow T_c} \rightarrow \infty \quad (3)$$

werden.

Das asymptotische Verhalten von σ für $T \rightarrow T_c$ nach den Gln. (2) und (3) wird durch den erstmals von van der Waals angegebenen Potenzansatz

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_c)^{\mu} \quad (4)$$

mit $1 < \mu < 2$ beschrieben. Van der Waals selbst findet für $\mu = 1,5$.

Diese Gleichung wurde aber auch vielfach verwendet, um mit Hilfe des Prinzips der korrespondierenden Zustände allgemeingültige Zustandsgleichungen für die Oberflächenspannung zu entwickeln. Der Faktor σ_0 wurde dabei mit stoffspezifischen Daten (P_c, ρ_c, T_c) und/oder anderen Moleküldaten (Molekulargewicht, Trägheitsmoment eines Moleküls usw.) normiert. Für den Exponenten μ wurde einem Vorschlag von Guggenheim [2] folgend ein universeller Wert von $\mu = 1.22$ gewählt. Es stellt

sich die Frage, für welche Temperaturbereiche und für welche Stoffe diese einfache Gleichung tatsächlich gilt und wie groß der Exponent μ ist. Bei asymptotischer Annäherung an den kritischen Punkt ($T \rightarrow T_c$) soll z.B. μ der Theorie der kritischen Phänomene zufolge einen vom Stoff unabhängigen Wert von etwa 1.28 annehmen.

Weiterhin ist bekannt, daß bei Substanzen mit permanentem Dipolmoment und bei assoziierenden Substanzen der Temperaturverlauf der Oberflächenspannung ein qualitativ anderes Aussehen hat als bei Edelgasen. Wasser, ein polarer und assoziierender Stoff, zeigt z.B. einen Wendepunkt im σ, T -Verlauf, der durch den einfachen van der Waal'schen Potenzansatz nicht beschrieben werden kann [3,4].

Es wird zu untersuchen sein, wie - numerisch exakt und physikalisch sinnvoll - die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung im allgemeinen Fall beschrieben werden kann. Zu diesem Zweck befinden sich unter den Versuchssubstanzen sowohl unpolare Stoffe mit Edelgascharakter (z.B. SF_6) als auch polare Stoffe (Moleküle mit permanentem Dipolmoment μ_D , z.B. CHClF_2).

2 Experimentelle Anordnung

Zur Messung der Oberflächenspannung wurde eine von Sugden [5] vorgeschlagene Methode verwendet, bei der die Differenz der kapillaren Steighöhen in 2 oder mehreren Kapillaren mit unterschiedlichen inneren Durchmessern mit Hilfe eines Kathetometers gemessen wird (siehe Bild 1). Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die absolute Steighöhe, die nur schwer exakt zu lokalisieren ist, nicht bekannt sein muß.

Die eigentliche experimentelle Größe ist der Laplace-Koeffizient (auch als Kapillarkonstante oder Sugden-Parameter bezeichnet). Er ist definiert zu

$$a^2 = \frac{2\sigma}{g(\rho^I - \rho^{II})} \quad (5)$$

und berechnet sich aus der gemessenen Steighöhen-differenz $\Delta H_{1,2}$ in den Kapillaren 1 und 2

$$a_{1,2}^2 = \frac{\Delta H_{1,2}}{1/b_1 - 1/b_2} \quad (6)$$

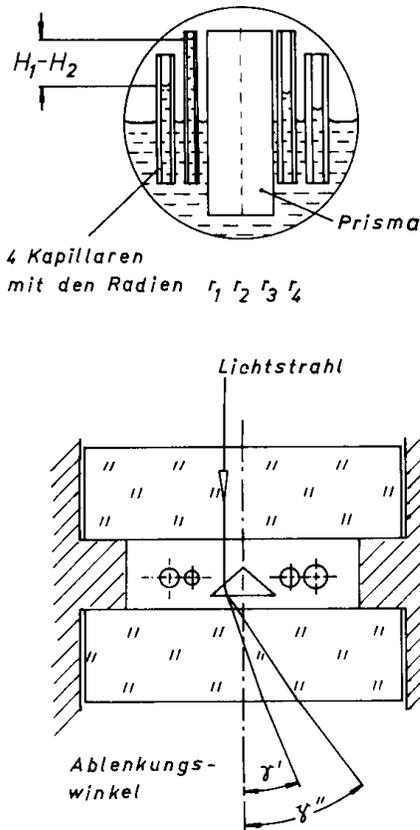


Bild 1. Prinzip der Meßmethode

b_1 und b_2 sind hierbei die Krümmungsradien am tiefsten Punkt der Menisken. Sie können nicht direkt gemessen, sondern müssen iterativ mit Hilfe der Tabelle von Sugden [5] berechnet werden, wobei als erste Näherung die Kapillarradien r_1 und r_2 eingesetzt werden können. Zur Berechnung der Oberflächenspannung aus Gl.(5)

$$\sigma = \frac{1}{2} a^2 g (\rho' - \rho'') \quad (7)$$

müssen die Sättigungsdichten der Flüssigkeit ρ' und des Dampfes ρ'' gegeben sein. Diese sind aber nur für wenige Stoffe hinreichend genau bekannt sein. Die in der Literatur vorliegenden Zustandsgleichungen versagen vor allem im kritischen Gebiet. Deshalb wurden aus simultaner Messung der Brechzahlen und unter Verwendung der Lorentz-Lorenz-Funktion die Sättigungsdichten bzw. deren Differenz bestimmt.

Die Methode der Brechzahlmessung ist im Bild 1 angedeutet. Ein monochromatisches Lichtbündel, (Hg-Lampe, Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ nm}$), dessen Durchmesser gleich dem Kammerdurchmesser ist, durch-

dringt die Kammer und wird durch ein Prisma abgelenkt. Der Ablenkungswinkel γ hängt ab von den Daten des Prismas und von der Dichte des das Prisma umgebenden Fluids. Mit diesem refraktometrischen Verfahren erhält man unmittelbar die Brechungsindizes des Dampfes n' und der Flüssigkeit n'' .

Die Dichte des Fluids wird mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Funktion, im folgenden kurz mit LL-Funktion bezeichnet, ermittelt.

Die LL-Funktion (auch Refraktionskonstante genannt) ist definiert zu

$$LL = \frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha \frac{N_A}{M} \quad (8)$$

(α = Polarisierbarkeit, N_A = Avogadro-Zahl, M = molare Masse).

Nach Lorentz [6] und Lorenz [7] soll LL unabhängig von Dichte und Temperatur, also eine Konstante sein. Zahlreiche Untersuchungen, u.a. [8,9,10], zeigen zwar, daß dies nicht streng gilt, daß aber die Abweichungen im gesamten flüssig-dampf-förmigen Zweiphasenbereich für einfachere Stoffe (keine Kettenmoleküle, kein starkes polares Dipolmoment) geringer als 3% sind. So kann LL zumindest in einem begrenzten Temperaturbereich als Konstante angenommen werden.

Zur Durchführung der Messungen wurde eine neue Apparatur entwickelt, mit der ein Temperaturbereich von -190 bis ca. $+200^\circ\text{C}$ kontinuierlich durchfahren werden kann. Bild 2 zeigt die Apparatur im Halbschnitt. Die wesentlichen Elemente sind: die zylindrische Druckkammer 1 aus rostfreiem Stahl, beidseitig von dicken, geschliffenen Quarzglasscheiben 4 abgeschlossen, das Vakuumgehäuse 7 als Aluminium, ebenfalls mit großen Glasscheiben an den Stirnseiten 9. Zur Abdichtung zwischen den Glasscheiben und den Glasscheiben und den Metallflächen wurden Dichtungen aus silberplattierten Metall-O-Ringen bzw. teflonummantelten Viton-O-Ringen verwendet.

Bei tiefen Temperaturen wird die Kammer mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bei hohen Temperaturen mit einer elektrischen Widerstandsheizung 17 beheizt. Mit Hilfe einer elektronischen Regelung konnte die Temperatur auf jeder Stufe auf etwa $\pm 0,004 \text{ K}$ konstant gehalten werden. Die Temperatur des Fluids wurde mit einem geeichten Platin-Widerstandsthermometer 18 gemessen.

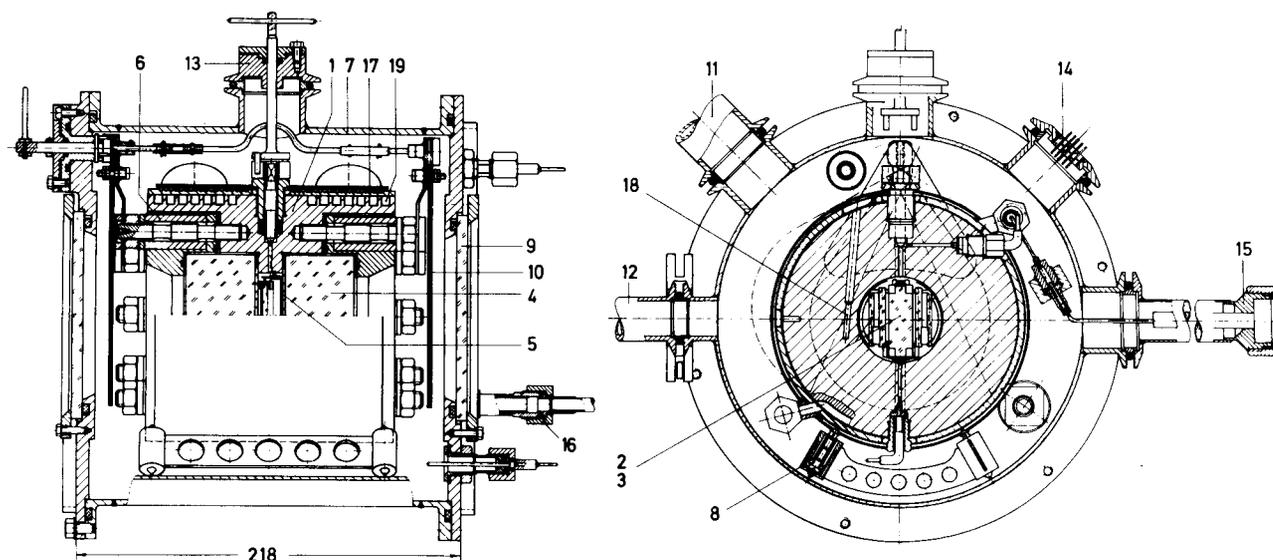


Bild 2. Apparatur: (1) Druckzylinder, (2,3) Kapillaren, Prisma, (4) Kammerscheibe, (5) Dichtung, (6) Alu-Hülsen zur Kompensation der thermischen Ausdehnung, (7) Alu-Gehäuse, (8) Stütze, (9) Gehäusescheibe, (10) Strahlungsschutzschild, (11) Anschluß Vakuumpumpe, (12) Anschluß Vakuum-Meßröhre, (13) Ventilbetätigung, (14) Stromdurchführung, (15) LN₂-Einlaß, (16) LN₂-Auslaß, (17) elektr. Widerstandsheizung, (18) Thermometer-Bohrung, (19) bifilar gefräster Kanal.

3 Versuchssubstanzen

Die charakteristischen Daten der ausgewählten 6 Versuchssubstanzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Schwefelhexafluorid (SF₆) ist ein schweres (M = 146 g/mol.) kugelsymmetrisches, unpolares Molekül mit Edelgascharakter, dessen Tripelpunkt- druck oberhalb des Atmosphärendrucks liegt. CHClF₂ (R22) dagegen besitzt ein starkes perma- nentes Dipolmoment von $\mu_D = 1.48$ Debye, dessen Einfluß auf das Temperaturverhalten von besonde- rem Interesse ist. Die übrigen Stoffe sind schwach polar. Der Reinheitsgrad ist von den Lieferfirmen

zu 99,98 % garantiert. Durch wiederholtes Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff und Abpumpen der nichtkon- densierbaren Gase wurde die Reinheit noch erhöht.

Die angegebenen kritischen Temperaturen sind mit Ausnahme der von CCl₃F in der eigenen Appa- ratur gemessen worden, und zwar durch Beobachten des Wiedererscheinens der Phasengrenze während des Abkühlens aus überkritischem Zustand. Die Un- sicherheit ist hier etwa $\Delta T_C \leq \pm 0,015$ K. Bei CCl₃F mußte die Meßreihe wegen Versagens der Dichtung bei 185°C, das ist 13 K unterhalb der kritischen Tem- peratur, abgebrochen werden.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Substanzen

Substanz	molare Masse	Dipol- mom. Debye	t _s °C	t _c °C	p _c bar	ρ _c g/cm ³
SF ₆ (R846)	146.02	0	- 50.724*	45.48	37.72	0.730
CCl ₃ F (R11)	137.38	0.68	-111	198	44.9	0.554
CCl ₂ F ₂ (R12)	120.92	0.70	-158	111.78	42.4	0.558
CClF ₃ (R13)	104.47	0.65	-181	28.778	38.2	0.578
CBrF ₃ (R13B1)	148.93	0.65	-168	67.035	40.63	0.745
CHClF ₂ (R22)	86.48	1.48	-160	96.12	50.33	0.525

* Temperatur des Tripelpunktes

4 Meßergebnisse

In Bild 3 sind die Meßwerte des Laplace-Koeffizienten aufgetragen. Man sieht, daß a^2 nahezu geradlinig verläuft. Erst im oberen Temperaturbereich nahe T_c ist eine leichte Krümmung zur Abszisse hin zu erkennen.

Einen Eindruck von der Meßgenauigkeit vermittelt Bild 4. Im mittleren und unteren Temperaturbereich liegt die Streuung durchweg unter 0,5%. Zur kritischen Temperatur hin steigen die Meßfehler naturgemäß exponentiell an, da die Meßgröße hier gegen Null geht. Erfahrungsgemäß ist mit der Kapillarmethode ab 1 K bis 0,5 K unterhalb der kritischen Temperatur kein zuverlässiges Meßergebnis mehr zu erzielen. Die gestrichelten Kurven in Bild 4 grenzen den zu erwartenden mittleren relativen Fehler ein. Dieser berechnet sich zu

$$\Delta a^2 = 4,8 \cdot 10^{-3} a^2 + 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \quad (9)$$

Der erste Term bezieht sich auf die Unsicherheit der Kapillarenradien und der zweite Term auf die Un-

sicherheit der Steighöhenbestimmung ($\Delta(H_i - H_j) \leq 0,01 \text{ mm}$). Letzterer ist konstant und wirkt sich vor allem im kritischen Gebiet dominierend aus.

Die zweite primäre Meßgröße ist der Brechungsindex. Einen Überblick über den Verlauf dieser Größe vermittelt Bild 5. Die Zahlenwerte der Brechungsindizes, ebenso wie die der Kapillarkonstanten, sind hier wegen des großen Zahlenmaterials nicht wiedergegeben. Sie sind in [11] und [12] zu finden.

Mit der gewählten refraktometrischen (absolute Werte liefernden) Methode konnten die Brechungsindizes mit einer Unsicherheit von $\Delta n/n \leq 3 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden.

5 Temperaturfunktionen

5.1 Kriterien

Zur Ermittlung der Koeffizienten und Exponenten geeigneter Temperaturfunktionen wurden lineare und

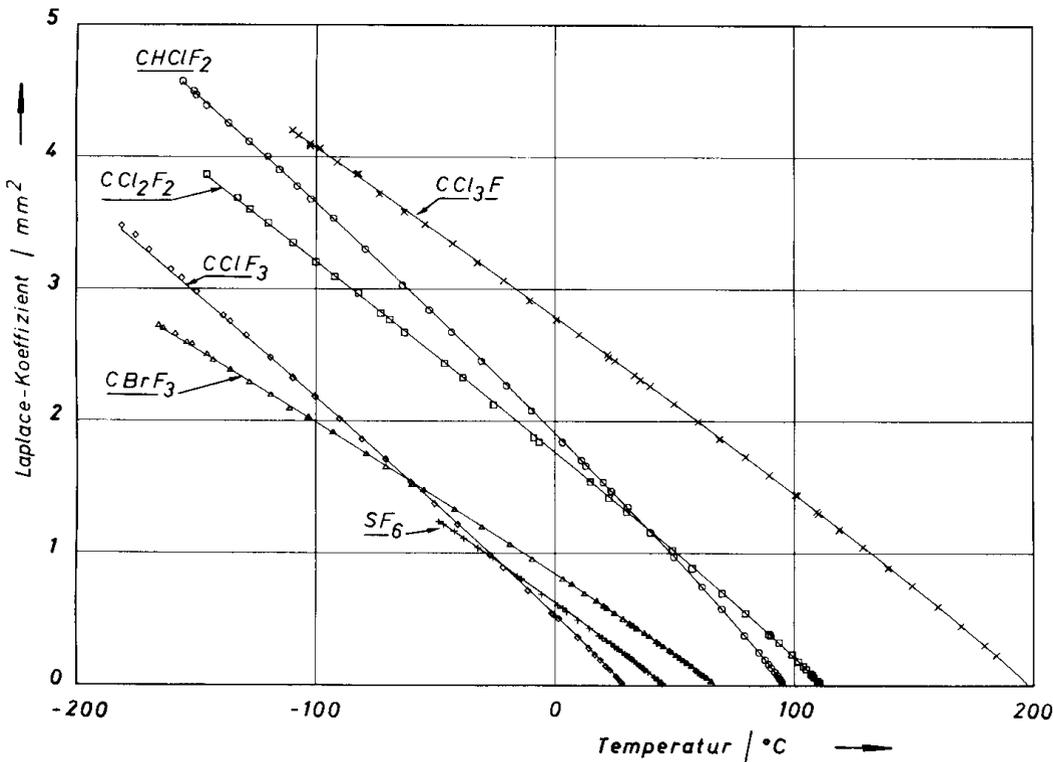


Bild 3. Meßwerte des Laplace-Koeffizienten a^2

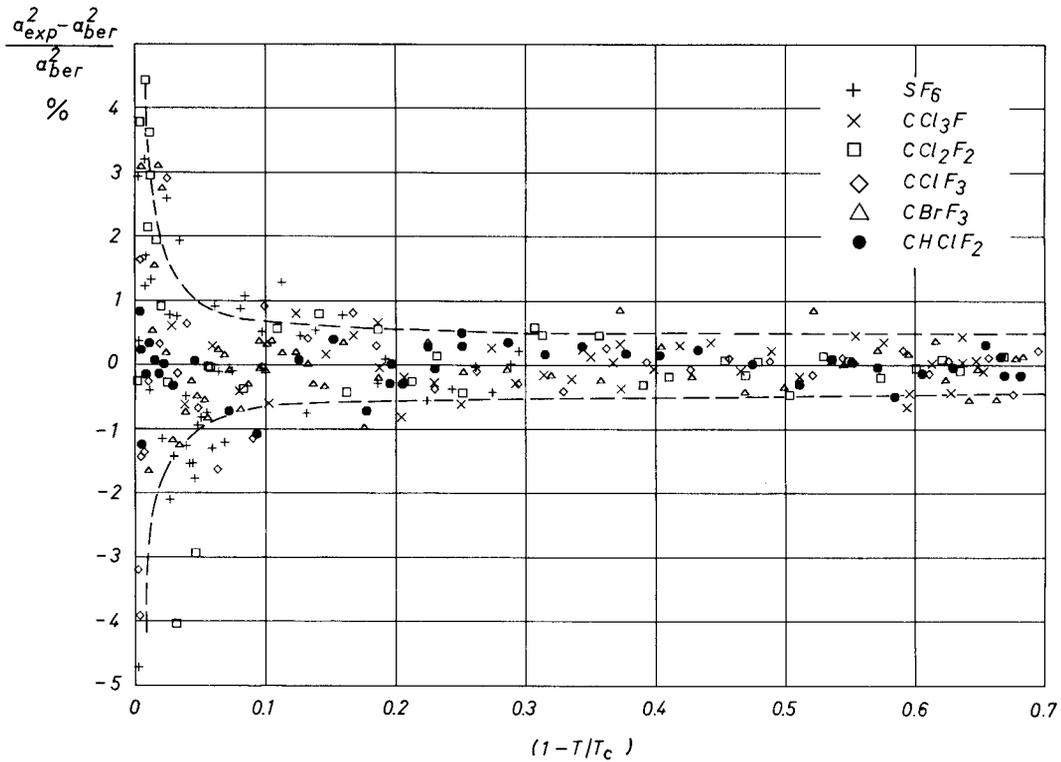


Bild 4. Streuung der Meßwerte des Laplace-Koeffizienten a^2

nichtlineare Ausgleichsverfahren angewendet, wobei u. a. ein von van der Voort veröffentlichtes Rechenprogramm genutzt werden konnte [13].

Als Kriterien für die Güte einer Approximation wurde je nach Problem gewählt:

$$\chi^2 = \frac{1}{M-N} \sum_{i=1}^M W_i (y_{i,exp} - y_{i,ber})^2 \approx 1 \quad (10)$$

wobei für den Gewichtungsfaktor W_i z. B. die geschätzte Unsicherheit entsprechend Gl. (9) eingesetzt wurde (Empfehlung von Bevington [14]).

Weitere Kriterien waren:

$$SD^2 = \frac{1}{M-N} \sum_{i=1}^M (y_{i,exp} - y_{i,ber})^2 \quad (11)$$

und die relative Varianz

$$SD_r^2 = \frac{1}{M-N} \sum_{i=1}^M \left(\frac{y_{i,exp} - y_{i,ber}}{y_{i,ber}} \right)^2 \quad (12)$$

bzw. die absolute und relative Standardabweichung SD und SD_r als Quadratwurzel der Varianz.

Die Standardabweichung der Parameter der Approximationsfunktionen ist definiert durch

$$SD^2(a_\gamma) = \sum_{i=1}^M \left[SD_i^2 \left(\frac{\partial a_\gamma}{\partial y_i} \right)^2 \right] \quad (13)$$

$SD(a_\gamma)$ ist ein Maß für die Zuverlässigkeit eines Parameters a_γ der optimierten Approximationsfunktion.

5.2 Laplace-Koeffizient a^2

Zunächst wurde überprüft, inwieweit der einfache Potenzansatz

$$a^2 + a_0^2 \tau^\varphi \quad (14)$$

geeignet ist, das Temperaturverhalten des Laplace-Koeffizienten zu beschreiben.

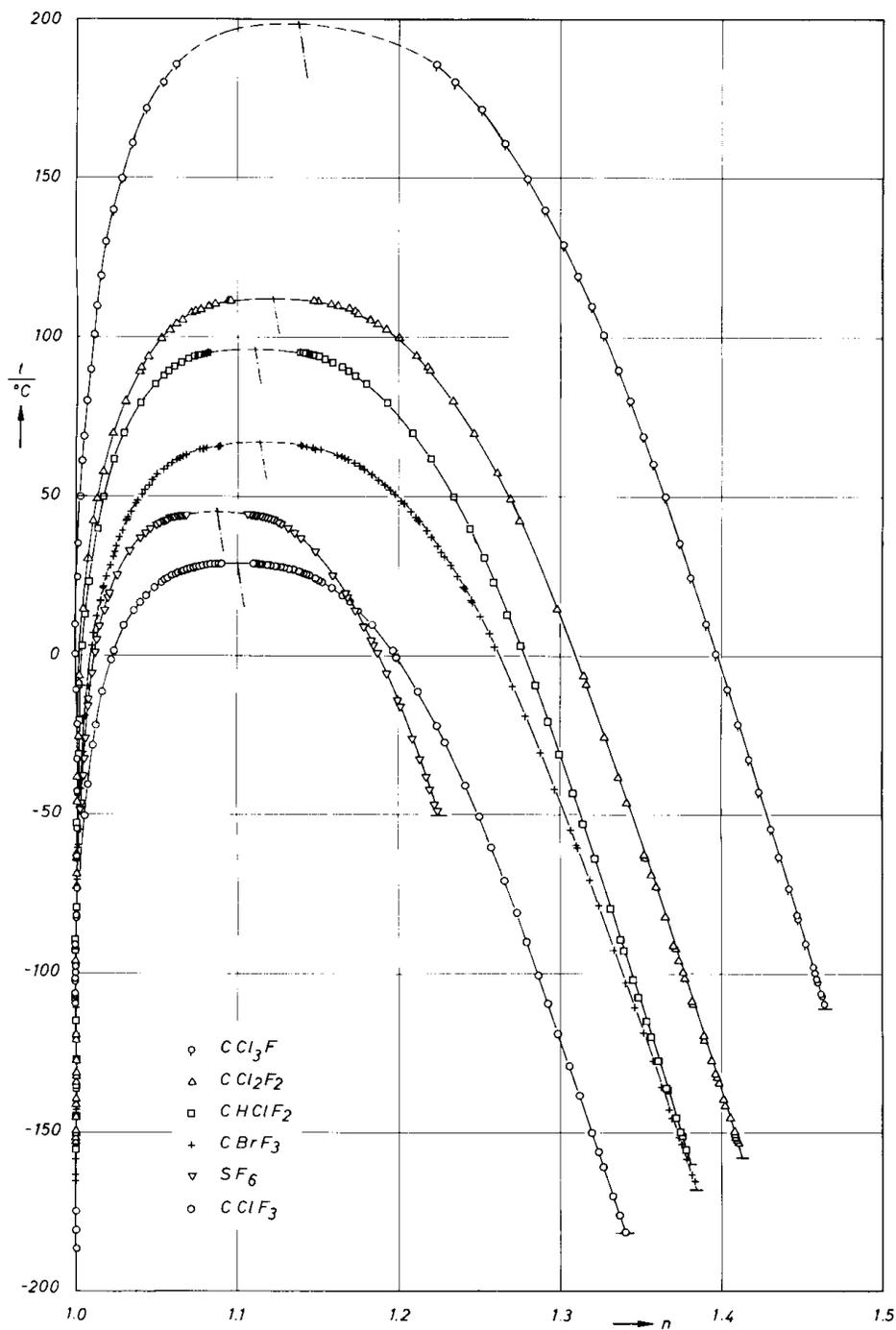
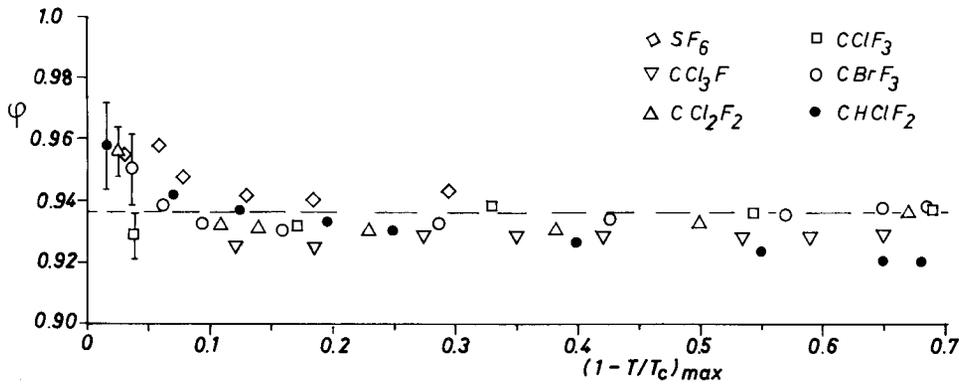


Bild 5. Meßwerte der Brechungsindizes n als Funktion der Temperatur

Zu diesem Zweck wurde Gl. (14) logarithmiert (d.h. linearisiert) und der optimale Parametersatz (a_0^2, φ) mit linearem Ausgleichsverfahren ermittelt. Zuerst wurden nur die Meßwerte in der Nähe der kri-

tischen Temperatur berücksichtigt und in den nächsten Schritten der Temperaturbereich sukzessive erweitert bis alle Daten erfaßt waren. Die Änderung des Exponenten φ in Abhängigkeit von der Größe des approxi-

Bild 6. Abhängigkeit des Exponenten φ vom approximierten Temperaturbereich

mierten Temperaturintervalls zeigt Bild 6. Es stellt sich heraus, daß sich φ für das unpolare SF_6 und für die schwach polaren Substanzen so gut wie nicht ändert. Das bedeutet, daß der einfache Potenzansatz nach Gl. (14) zur Beschreibung des ganzen Temperaturbereichs geeignet ist. Nur für das polare CHClF_2 ist ein deutlicher Abfall von $\varphi = 0,942$ im Intervall $0,003 < \tau < 0,07$ auf $\varphi = 0,92$ im Intervall $0,003 < \tau < 0,68$ zu erkennen. Für CHClF_2 ist also ein zweiter Term in Gl. (14) erforderlich. Der erweiterte Potenzansatz lautet:

$$a^2 = a_0^2 \tau^\varphi (1 + a_1^2 \tau^{\varphi_1}) \quad (15)$$

Zunächst wurde versucht, auch den zweiten Exponenten φ_1 zu optimieren, was aber wegen der nur geringen Abweichung von einem einfachen Potenzgesetz zu keinem brauchbaren Ergebnis führte. Deshalb wurde dieser Exponent gleich eins gesetzt.

Die Ergebnisse der nichtlinearen und linearen Ausgleichsrechnung sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In der jeweils ersten Zeile sind die Parameter des einfachen, auf den gesamten Temperaturbe-

Tabelle 2. Parameter der Temperaturfunktionen nach Gl. (14) und (15) des Laplace-Koeffizienten a^2

Gas	a_0^2 mm ²	SD(a_0^2)	φ	SD(φ)	a_1^2	SD(a_1^2)	SD _r %	χ^2
SF_6	3.9313	0.03	0.943	0.005	-	-	1.71	0.97
	3.9387	0.069	0.944	0.005	-0.00224	0.0032	1.7	1.06
CCl_3F (R11)	6.2337	0.01	0.928	0.004	-	-	0.400	1.04
	6.1975	0.046	0.926	0.0031	0.00835	0.010	0.406	1.06
CCl_2F_2 (R12)	5.6146	0.012	0.936	0.004	-	-	1.4	1.2
	5.4533	0.050	0.926	0.003	0.0463	0.0144	1.65	0.94
CClF_3 (R13)	4.8465	0.02	0.938	0.002	-	-	1.37	1.6
	4.7430	0.035	0.935	0.0028	0.0472	0.011	1.21	1.06
CBrF_3 (R13B1)	3.8785	0.03	0.938	0.006	-	-	0.92	1.45
	3.7576	0.023	0.927	0.0023	0.04688	0.01	0.93	1.0
CHClF_2 (R22)	6.551	0.04	0.921	0.003	-	-	3.29	1.79
	6.8416	0.03	0.936	0.002	-0.0647	0.0066	1.98	1.0
$\tau < 0.1$	6.8592	0.06	0.937	0.004	-	0.1	3	1.4

reich angewendeten Potenzansatzes und in der jeweils zweiten Zeile die Parameter des zweigliedrigen Ansatzes aufgeführt. In der dritten Zeile bei CHClF_2 sind noch die Parameter des einfachen Potenzansatzes, gültig aber nur in einem engen Temperaturbereich nahe der kritischen Temperatur ($\tau < 0,1$) hinzugefügt.

Anhand der Tabelle ist folgendes zu erkennen:

- Die Standardabweichung SD_r wird durch Hinzufügung eines zweiten Terms im Ansatz erwartungsgemäß nur bei CHClF_2 wesentlich verringert.

- Für den Exponenten φ von CHClF_2 erhält man nahezu denselben Wert, ob man nun den ganzen Temperaturbereich mit dem zweigliedrigen Ansatz approximiert, oder aber nur den kritischen Bereich ($\tau < 0,1$). In beiden Fällen kann also der erhaltene Wert als der kritische identifiziert werden. Damit hat sich die Festsetzung des zweiten Exponenten $\varphi_1 = 1$ als sinnvoll erwiesen.

- Die kritischen Exponenten φ aller Stoffe liegen in einem Bereich zwischen 0.928 und 0.944, ohne daß eine Tendenz in Bezug auf die molekulare Struktur zu erkennen ist. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem von Gielen [15], der für CO_2 , O_2 , Ar, CH_4 und N_2 Werte zwischen $\varphi = 0.928$ und $\varphi = 0.936$ erhalten hat.

5.3 Brechungsindizes und Sättigungsdichten

Die Berechnung der Sättigungsdichten im kritischen Bereich aus den in der Literatur vorliegenden Zu-

standsgleichungen ist in der Regel ungenau. Deshalb wurde über die Brechungsindizes mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Beziehung Gl. (8) die Differenz der Sättigungsdichten bestimmt. Da für $T \rightarrow T_c$ die Phasen immer ähnlicher werden, ist es sicherlich berechtigt, LL' (Refraktionskonstante der Flüssigkeit) gleich LL'' (Refraktionskonstante des Dampfes) zu setzen. Dann berechnet sich die Differenz der Sättigungsdichten zu

$$\rho' - \rho'' = \frac{1}{LL_D} \left[\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)' - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)'' \right] \quad (16)$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer kann im T_c -nahen Bereich ($\tau < 0,1$) mit einem einfachen Potenzgesetz approximiert werden.

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)' - \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)'' = B_{on} \tau^\beta \quad (17)$$

Der Faktor B_{on} und der kritische Exponent β sind in Tabelle 3 eingetragen.

LL_D wurde auf folgende Weise bestimmt: Für $(T_c - T) = 10$ K, wo die Zustandsgleichungen noch einigermaßen zuverlässig sind, wurde $\rho' - \rho''$ aus diesen berechnet und daraus ein erster Wert $LL_D(10 \text{ K})$ mit Gl. (16) ermittelt. Die Zustandsgleichungen wurden u. a. entnommen aus (16-22). Als zweiter Wert wird die kritische Refraktionskonstante LL_c berechnet aus

$$LL_c = \frac{1}{\rho_c} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)_c \quad (18)$$

Tabelle 3. Parameter der Koexistenzkurve in der Nähe der kritischen Temperatur $\tau < 0,1$

	B_{on}^*	B_o in g/cm^3	β	$\tau <$
SF_6	$0,2225 \pm 0,004$	$2,800 \pm 0,012$	$0,343 \pm 0,001$	$0,0016-0,084$
CCl_3F	$0,3344 \pm 0,001$	$2,080 \pm 0,016$	$0,335 \pm 0,001$	$0,028 -0,124$
CCl_2F_2	$0,3055 \pm 0,001$	$2,161 \pm 0,008$	$0,347 \pm 0,001$	$0,0016-0,06$
CClF_3	$0,2513 \pm 0,001$	$2,210 \pm 0,01$	$0,345 \pm 0,001$	$0,0026-0,09$
CBrF_3	$0,2813 \pm 0,001$	$2,842 \pm 0,03$	$0,341 \pm 0,001$	$0,006 -0,10$
CHClF_2	$0,2830 \pm 0,001$	$2,052 \pm 0,013$	$0,346 \pm 0,001$	$0,0077-0,072$

* B_{on} gilt für eine Wellenlänge von $\lambda = 546$ nm

wobei $\left(\frac{n^2-1}{n^2+1}\right)_c$ aus der Extrapolation des rektilinearen Durchmessers zu T_c bestimmt und für ρ_c der wahrscheinlichste Bestwert aus der Literatur (Tab. 1) eingesetzt wird. Hinweis: In [12] konnte der geradlinige Verlauf des rektilinearen Durchmessers, das ist

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right)' + \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right)'' \right] = A + B \tau \quad (19)$$

für $T \rightarrow T_c$ im Rahmen der Meßgenauigkeit nachgewiesen werden.

Der für $0 < (T_c - T) < 10$ K gültige Mittelwert berechnet sich zu

$$LL_{Dm} = \frac{1}{2} (LL_D(10 \text{ K}) + LL_c) \quad (20)$$

In Tabelle 4 sind für verschiedene Temperaturen LL_D -Werte eingetragen. Man sieht, daß sich LL_D bis $(T_c - T) < 100$ K um weniger als 3% ändert.

In der letzten Zeile der Tabelle sind zum Vergleich Werte der Refraktionskonstanten für das ideale Gas eingetragen, die Herkt u.a. [23] interferometrisch bei exakt derselben Wellenlänge gemessen haben.

Die Unterschiede zu den hier erhaltenen LL_{Dm} -Werten sind geringer als 1,6%. Dies kann als Hinweis auf die doch sehr geringe Änderung der Refraktionskonstanten im gesamten fluiden Bereich angesehen werden.

Mit LL_{Dm} läßt sich unmittelbar das asymptotische Potenzgesetz für $\rho' - \rho''$ angeben

$$\rho' - \rho'' = B_o (1 - T/T_c)^\beta \quad (21)$$

$$B_o = B_{on}/LL_{Dm} \quad (22)$$

B_o ist ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt.

Beachtenswert ist, daß der Exponent β in engen Grenzen zwischen $0,341 < \beta < 0,347$ liegt, ohne daß eine Abhängigkeit von der molekularen Struktur zu erkennen ist. (CCl_3F ist hierbei wegen der Unvollständigkeit der Meßreihe nicht berücksichtigt.)

Es ist zur Zeit noch fraglich, wie groß der vieldiskutierte kritische Exponent β tatsächlich ist. In einer Übersichtsarbeit von Sengers [24] wird $\beta = 0,355 \pm 0,007$ angegeben und als universell postuliert. Während Anisimov [25] $\beta = 0,34 \pm 0,02$ angibt. Hocken und Moldover [26] finden bei Messungen extrem nahe an T_c , im Bereich $(T_c - T)$ zwischen 0 und 0,01 K $\beta = 0,321$ (SF_6), 0,329 (Xe), 0,321 (CO_2).

Setzt man voraus, daß sich der kritische Exponent nicht in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur, $(T_c - T) < 0,01$ K, stark ändert, kann der asymptotisch extrapolierte Wert als kritischer Exponent betrachtet werden, dieser ist hiernach $\beta = 0,344 \pm 0,003$.

5.4 Oberflächenspannung

Mit dem Vorliegen der Daten bzw. Gleichungen für den Laplace-Koeffizienten und den Differenzen der Sättigungsdichten kann jetzt die Oberflächenspannung aus Gl. (7) berechnet und das Temperaturverhalten analysiert werden. Führen wir im T_c -nahen Bereich die Potenzgesetze $a^2 = a_o^2 \tau^\varphi$ und $\rho' - \rho'' = B_o \tau^\beta$ in

Tabelle 4. Werte für LL_D bei verschiedenen Temperaturen in cm^3/g

$T_c - T$ K	SF_6	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$	$CBrF_3$	$CHClF_2$
$0(LL_c)$	0.07925	0.16153	0.14143	0.11375	0.09989	0.13824
10	0.07964	0.1600	0.1413	0.11364	0.09806	0.13749
20	0.07983	0.15995	0.1410	0.1136	0.09795	0.13745
50	0.07767	0.15978	0.1390	0.1135	0.09752	0.13682
100	-	0.15892	0.13844	0.1127	0.09666	0.13545
T_t	0.07754	0.15712	0.13744	0.1125	0.09747	0.13591
LL_{Dm} (0-10 K)	0.079445 ± 0.0002	0.1608 ± 0.0008	0.14137 ± 0.00007	0.1137 ± 0.00005	0.09898 ± 0.00098	0.1379 ± 0.0004
$LL_{Lit.}$ [23]			0.1392	0.1151	0.09792	0.13773

Tabelle 5. Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, Parameter der Gleichungen $\sigma = \sigma_o \tau^\mu$ und $\sigma = \sigma_o \tau^\mu (1 + b_1 \tau^\Delta)$

Subst.	T_c °C	$(T_c - T)/T_c$		σ_o 10^{-3} N/m	μ	b_1	Δ
		min.	max.				
SF ₆	45.48	0.0025	0.1	53.98	1.286	-	-
		0.0025	0.29	54.88	1.289	-0.0296	0.51
		0.0025	0.29	54.44	1.289	-	-
CCl ₃ F	198.0	0.028	0.1	63.24	1.263	-	-
		0.028	0.65	64.64	1.264	-0.058	0.81
		0.028	0.65	62.07	1.252	-	-
CCl ₂ F ₂	111.78	0.0021	0.1	59.63	1.283	-	-
		0.0021	0.67	61.20	1.285	-0.094	0.584
		0.0021	0.67	56.98	1.268	-	-
CClF ₃	28.778	0.0026	0.1	52.53	1.283	-	-
		0.0026	0.69	53.95	1.287	-0.093	0.664
		0.0026	0.69	50.56	1.274	-	-
CBrF ₃	67.035	0.005	0.1	54.05	1.279	-	-
		0.005	0.68	54.74	1.282	-0.069	1.09
		0.005	0.68	52.63	1.270	-	-
CHClF ₂	96.12	0.0027	0.1	69.03	1.283	-	-
		0.0027	0.68	69.93	1.285	-0.154	0.87
		0.0027	0.68	64.23	1.270	-	-

die Gl. (7) ein, so ergeben sich unmittelbar die Werte σ_o und μ :

$$\sigma_o = \frac{1}{2} g a_o^2 B_o \quad (23)$$

$$\mu = \varphi + \beta \quad (24)$$

σ_o und μ sind in Tabelle 5 in der jeweils ersten Zeile eingetragen.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung im gesamten Temperaturbereich wurden die Sättigungsdichten wie folgt bestimmt:

- im T_c -nahen Bereich mit Hilfe der oben abgeleiteten Gleichung (21),
- im mittleren Temperaturbereich direkt aus den vorliegenden Zustandsgleichungen,
- bei tiefen Temperaturen, außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Zustandsgleichungen, konnten ebenfalls die Brechungsindizes in Verbindung mit der Lorentz-Lorenz-Beziehung zur Verbesserung der Zustandsgleichungen herangezogen werden. Die Verbesserungen waren allerdings geringfügig, so daß das Verfahren hier nicht beschrieben wird.

Die Daten der Oberflächenspannungen wurden mit einem zweigliedrigen Potenzansatz der Form

$$\sigma = \sigma_o \tau^\mu (1 + b_1 \tau^\Delta) \quad (25)$$

approximiert.

Diese Form der Approximation hatte sich nach eingehender Untersuchung verschiedener möglicher Funktionen als die optimale Funktionsform herausgestellt, siehe hierzu Straub u.a. [4].

Auch physikalisch mag die Hinzufügung eines additiven, temperaturabhängigen Terms begründbar sein. Größe und Temperaturverhalten der Oberflächenspannung können zurückgeführt werden auf die Wechselwirkung von Dispersions- und polaren Kräften zwischen den Molekülen in der Grenzschicht - bei assoziierenden Molekülen (z.B. Wasser) wäre noch die Wasserstoffbrückenbildung zu beachten. Es liegt deshalb nahe, diese zwei, im Wesen nach sehr unterschiedlichen Beiträge auch durch Terme in der Temperaturfunktion zu berücksichtigen.

Die mit einem nichtlinearen Ausgleichsverfahren optimierten Koeffizienten (σ_o , b_1) und Exponenten (μ , Δ) sind in Tabelle 5 in der jeweils zweiten Zeile zusammengestellt.

Weiterhin wurden noch die Daten der Oberflächenspannung im gesamten flüssig-dampfförmigen Tem-

peraturbereich mit dem eingliedigen Potenzgesetz approximiert. Die optimalen Parameter σ_0 und μ sind in der dritten Zeile angegeben. Damit sollte die Brauchbarkeit dieses in der Literatur vielfach als Näherungsgleichung verwendeten Ansatzes überprüft werden.

6 Diskussion der Ergebnisse

Da in Gleichungen zur Berechnung von Siede- und Kondensationsvorgängen sowohl der Laplace-Koeffizient a^2 als auch die Oberflächenspannung σ auftreten, ist Bedarf an Gleichungen für beide Größen gegeben. Für den Laplace-Koeffizienten kann mit guter Genauigkeit (Fehler kleiner als 1% bei unpolaren und schwach polaren Stoffen) der eingliedrige Potenzansatz Gl. (14) und Tabelle 2 verwendet werden. Sofern es sich um qualitative Abschätzung der Temperaturabhängigkeit handelt, kann darüber hinaus für den Exponenten φ ein "universeller" Wert von $\varphi = 0,936$ angenommen werden.

Wie am Beispiel CHClF_2 gezeigt werden konnte, hat ein permanentes Dipolmoment auf den Temperaturverlauf des Laplace-Koeffizienten einen merkbaren Einfluß, so daß hierfür der einfache Potenzansatz nur in begrenztem Umfang verwendet werden darf.

Wesentlich deutlicher ist der Einfluß des Dipolmomentes auf das Temperaturverhalten der Oberflächenspannung. Dies soll anhand der Tabelle 5 und Bild 7 erläutert werden.

In Bild 7 sind die experimentellen Werte der Oberflächenspannung aufgetragen; die durchgezogene Kurve repräsentiert die Approximation der Daten mit dem einfachen Potenzansatz, dessen Parameter σ_0 und μ in der jeweils dritten Zeile in Tabelle 5 zu finden sind. Für die schwach polaren Substanzen ist diese eingliedrige Potenzfunktion eine für viele Zwecke brauchbare Näherung. Die Abweichungen liegen maximal bei 1 - 2%.

Beim polaren CHClF_2 jedoch liegen die experimentellen Daten bei tiefen Temperaturen erheblich, um mehr als 3%, unterhalb der Approximationsfunk-

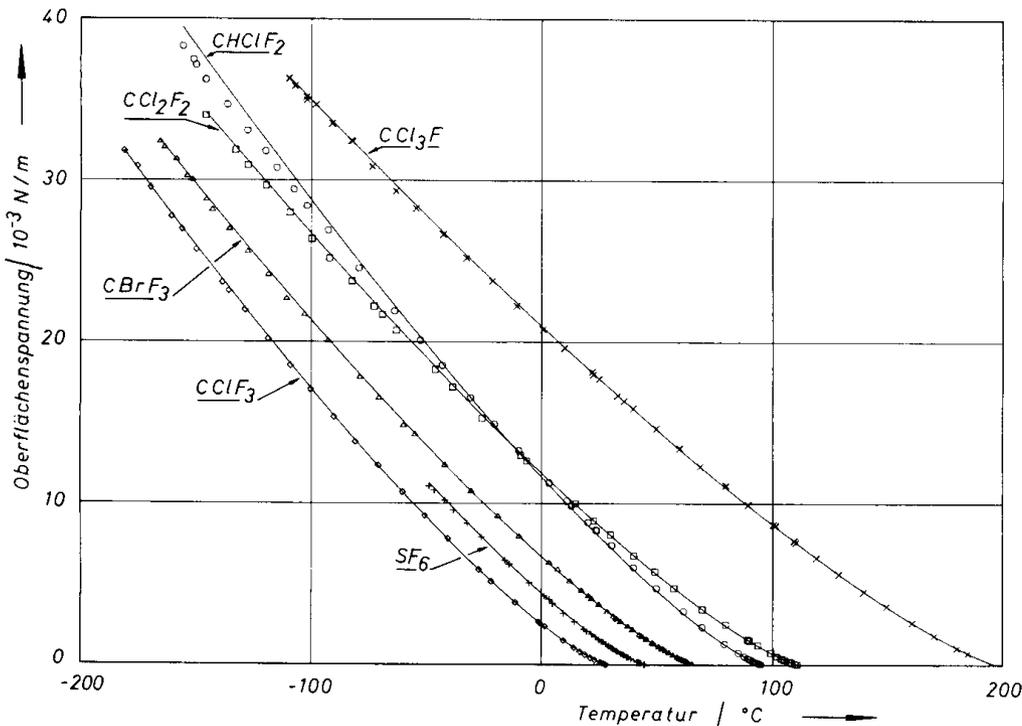


Bild 7. Meßwerte der Oberflächenspannung σ und Vergleich mit dem einfachen Potenzansatz nach Gl. (25) mit $b_1 = 0$.

tion. Betrachten wir die Parameter der zweigliedrigen Funktion (2. Zeile in Tabelle 5), so wird dieser Sachverhalt auch zahlenmäßig deutlich:

Bei SF_6 bringt die Approximation mit einem zweigliedrigen Ansatz keine wesentliche Verbesserung gegenüber dem eingliedrigen Ansatz. Der zweite Koeffizient b_1 ist entsprechend klein ($b_1 = 0,0296$).

Bei den schwach polaren Substanzen CCl_3F bis CBrF_3 liegen die Abweichungen bei Verwendung des zweigliedrigen Ansatzes im Rahmen der experimentellen Streuung, d.h. unter 0,5 - 0,6% bei nicht zu hohen Temperaturen (vergleiche auch Bild 4). Der zweite Koeffizient liegt zwischen 0,07 und 0,093. Der erheblich größere Wert von $b_1 = 0,154$ bei CHClF_2 dagegen weist deutlich auf den Einfluß des verhältnismäßig starken Dipolmomentes hin. Das permanente Dipolmoment eines Moleküls hat eine richtungsabhängige intermolekulare Wechselwirkungskraft zur Folge, die wiederum eine gegenseitige Ausrichtung der Moleküle bewirkt. Dies führt insbesondere in der Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit, wo ohnehin eine ins Innere der Flüssigkeit gerichtete Kraft dominiert, zur Verstärkung der Orientierung der Moleküle, die mit tieferer Temperatur ausgeprägter wird. Die Wärmebewegung wirkt mit zunehmender Temperatur dieser festen Orientierung entgegen. Mit Annäherung an den kritischen Punkt schließlich wird das Temperaturverhalten unabhängig von den spezifischen Moleküleigenschaften, was durch die Universalität der kritischen Exponenten charakterisiert wird.

Stärker noch als das Dipolmoment ist die Wasserstoffbrückenbildung bei assoziierenden Substanzen von Einfluß auf die σ, T -Abhängigkeit, wie es nach [4] am Beispiel von Wasser gezeigt wird. Hier ist ein zweigliedriger Ansatz nach Gl. (25) notwendig, aber auch ausreichend, um die Oberflächenspannung zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt zu beschreiben. Der zweite Exponent Δ liegt bei allen Stoffen zwischen 0,5 und 1. Sein Einfluß ist gering, wie in [4] gezeigt wird, so daß er ohne starke Veränderung der übrigen Parameter zu 1 gesetzt werden kann.

Bezüglich der Universalität der kritischen Exponenten ist hervorzuheben, daß die Unterschiede der Exponenten gering sind:

$$1,278 < \mu < 1,289$$

$$\text{Mittelwert } \mu = 1,284 \pm 0,005 .$$

Eine Abhängigkeit von der molekularen Struktur ist nicht zu erkennen.

Der von Guggenheim vorgeschlagene und in den universellen Gleichungen von Riedel [27], Brock und Bird [28] und Bauer [29] verwendeten Werte von $\mu = 1,22$ ist aber den vorliegenden Ergebnissen zufolge zu niedrig. Das gilt auch dann, wenn der eingliedrige van der Waal'sche Potenzansatz für den gesamten Temperaturbereich angesetzt wird (siehe jeweils 3. Zeile in Tabelle 5).

Ein Vergleich zwischen den Exponenten μ in der ersten Zeile (nur T_c -naher Bereich) und μ in der zweiten Zeile (vollständige Funktion, ganzer Temperaturbereich) zeigt, daß nahezu der gleiche Wert erhalten wird, ob man nur den oberen Temperaturbereich mit der dort sicher gültigen eingliedrigen Potenzfunktion approximiert, oder den gesamten Temperaturbereich mit der zweigliedrigen Funktion. Das bedeutet, daß auch die Parameter σ_0 und μ der letzteren Funktion als kritische Parameter identifiziert werden können; d.h. daß diese Funktion das σ, T -Verhalten auch physikalisch sinnvoll beschreibt. Somit ist auch eine Extrapolation über den experimentell untersuchten Bereich hinaus möglich. Die üblicherweise verwendeten Approximationspolynome lassen dies in der Regel nicht zu. Die in den Tabellen 2 und 5 angegebenen Gleichungen können für Wärmeübergangsrechnungen unmittelbar verwendet werden, wobei je nach gewünschter Genauigkeit und interessierendem Temperaturbereich die jeweils einfachste auszuwählen ist.

7 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Oberflächenspannung von sechs für industrielle und wissenschaftliche Zwecke interessanten Kältemittel experimentell untersucht und einfache und genaue Approximationsgleichungen entwickelt. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Der kritische Exponent μ der Oberflächenspannung ist im Mittel

$$\mu = 1,284 \pm 0,005$$

Keiner der untersuchten Exponenten (φ, β, μ) zeigt eine Abhängigkeit von der molekularen Struktur.

- Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung läßt sich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt sowohl für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten unpolaren und polaren Substanzen als auch für das polare und assoziierende Wasser mit einer nur zweigliedrigen Funktion der Form

$$\sigma = \sigma_o \tau^\mu (1 + b_1 \tau^\Delta)$$

darstellen. σ_o und μ können darin als kritische Parameter identifiziert werden. Diese Gleichung gibt damit nicht nur die Meßwerte, sondern gleichzeitig auch das physikalische Verhalten der Oberflächenspannung wieder.

- Für unpolare und schwach polare Stoffe ist der einfache Potenzansatz eine für praktische Zwecke brauchbare Näherung.

- Der von Guggenheim vorgeschlagene und vielfach als universelle Größe eingesetzte Wert von $\mu = 1,22$ ist zu niedrig, $\mu = 1,28$ entspricht den wirklichen Verhältnissen besser und ist im Einklang mit der Theorie der "Scaling Laws". Zu berücksichtigen ist aber, daß für komplexere Substanzen (z.B. polare) die Verwendung einer zweigliedrigen Potenzfunktion nötig ist.

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- van der Waals, J.: Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. *Z. Phys. Chemie*, 13 (1894) 657-725
- Guggenheim, E.A.: The Principle of Corresponding States. *J. Chem. Phys.*, 13 (1945) 253-260
- Grigull, U.; Bach, J.: Die Oberflächenspannung und verwandte Zustandsgrößen des Wassers. *BWK* 18 (1966) 73-75
- Straub, J.; Rosner, N.; Grigull, U.: Oberflächenspannung von leichtem und schwerem Wasser. *Wärme- und Stoffübertragung* 13 (1980) 241-252
- Sugden, S.: The determination of surface tension from the rise in capillary tubes. *J. Chem. Soc.*, 119 (1921) 1483-1492
- Lorentz, H.A.: Über die Beziehung zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte. *Ann. d. Phys. u. Chemie (Wied. Ann.)*, 9 (1880) 641-665
- Lorentz, L.: Über die Refraktionskonstante. *Ann. d. Phys. z. Chem. (Wied. Ann.)*, 11 (1880) 70-103
- Hädrich, I.: Die Lorentz-Lorentz-Funktion niederer Grenzkohlenwasserstoffe. Dissertation, Freie Universität Berlin 1973
- Garside, D.H.; Molgaard, H.V.; Smith, B.L.: Refractive index and Lorentz-Lorentz-function of Xenon liquid and vapor. *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.) Ser.2, Vol. 1* (1968) 449-456
- Balzarini, D.; Palffy, P.: Density dependence of Lorentz-Lorentz-coefficient for Sulfur Hexafluoride. *Can. J. Phys.*, 52 (1974) 2007-2010
- Rathjen, W.: Experimentelle Untersuchung zur Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner Fluide vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt. Dissertation, Technische Universität München 1978
- Rathjen, W.; Straub, J.: Surface tension and refractive index of six refrigerants from triple point up to the critical point. *Proc. 7th Symp. on Thermophys. Prop.*, ASME 1977
- Van der Voort, E.; Doproema, B.: A new algorithm to minimize functions. *Eur-rapport*, 4777e, 1972
- Bevington, Ph.R.: Data reduction and error analysis for the physical sciences. New York: McGraw Hill, 1969
- Gielen, H.L.: Metingen van de parameter van Sugden van eenvoudige vloeistoffen als functie van de temperatuur. Dissertation, Universität van Leuven, Niederlande, 1974
- Mears, W.H.; Rosenthal, E.; Sinka, I.K.: Physical properties and virial coefficients of Sulfur-Hexafluoride. *J. Phys., Chem.*, 73 (1969) 2254-2261
- Ley Koo, M.; Green, M.S.: Comment on measurements of coexisting densities of SF₆ of Weiner, Langley and Ford. Auszug aus einer Ph.D.-Thesis am Dept. of Physics, University of Philadelphia, (wird in Kürze veröffentlicht)
- Rombusch, U.K.; Giesen, H.: Neue Mollier-i, log P-Diagramme für die Kältemittel R11, R12, R13 und R21. *Kältetechnik-Klimatisierung*, 18 (1966) 37-40
- Rombusch, U.K.; Giesen, H.: Ein Mollier-i, log P-Diagramm für Trifluormonobrommethan (R13B1). *Kältetechnik*, 16 (1964) 69-76
- Dvorak, Z.; Petrak, J.: Beitrag zur Ermittlung von thermodynamischen Eigenschaften der Kältemittel R22, R502 und des Ammoniaks. *Klima- und Kältetechn.*, 10 (1975) 319-324
- Kondo, H.; Watanabe, K.; Tanishita, J.: Equations of State for several Fluorocarbon refrigerants. *Bull. of JSME*, 17 (1974) 776-782
- Oguchi, K.; Tanishita, J.; Watanabe, K.; Yamaguchi, T.; Sassayama, A.: Experimental study of p, v, t-properties of Fluorocarbon refrigerant R13 (CClF₃). *Bull. of JSME*, 18 (1975) 1456-1464
- Herkt, W.; Müller, G.; Winkler, R.: Interferometrische Bestimmung des Brechungsindex n einiger Frigene. *Optica Acta*, 22 (1975) 667-672
- Levelt Sengers, J.M.H.; Sengers, I.V.: Universality of critical behaviour in gases. *Phys. Rev. A*, 6 (1975) 2622-2627
- Anisimov, M.A.: Investigations of critical phenomena in liquids. *Sov. Phys. Usp.*, 17 (1975) 722-747

26. Hocken, R.; Moldover, M.R.: Ising critical exponents in real fluids: An experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 37 (1976) 29-32
27. Riedel, L.: Eine neue universelle Dampfdruckformel. Untersuchung über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil IV: Kompressibilität, Oberflächenspannung und Wärmeleitfähigkeit im flüssigen Zustand. *Chem. Ing. Techn.*, 27 (1955) 209-213
28. Brock, J.R.; Bird, R.B.: Surface tension and the principle of corresponding states. *AJCHE* 1. 1 (1964) 677-678
29. Bauer, H.: Anwendung eines erweiterten Theorems der übereinstimmenden Zustände zur Berechnung der Oberflächenspannung reiner Stoffe. *VDI-Forschungsheft* 556 (1973)

Prof. Dr.-Ing. habil. J. Straub
Lehrstuhl A für Thermodynamik
Technische Universität München
Postfach 20 24 20
8000 München 2

Dr.-Ing. W. Rathjen
Lehrstuhl A für Thermodynamik
jetzt:
Deutsches Museum
Museumsinsel 1
8000 München 2

Eingegangen am 1. Dezember 1979