

# Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Joachim Lamp  
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Januar 2002

Messung zweiter Virialkoeffizienten  
fluorierter Methane und ihrer binären Mischungen  
bei 296,15 K, 353,15 K und 463,15 K

Gutachter:

Prof. Dr. Bernhard Schramm  
Prof. Dr. Gerhard K. Wolf

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1997 bis November 2001 unter Anleitung von Prof. Dr. Bernhard Schramm am Physikalisch–Chemischen Institut der Ruprecht–Karls–Universität Heidelberg durchgeführt.

Ich danke allen, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren, insbesondere:

- Herrn Professor Dr. Bernhard Schramm, der diese Arbeit ermöglichte und mich stets mit besten Kräften unterstützte
- Herrn Professor Dr. Gerhard K. Wolf danke ich für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen
- Herrn Dr. Shokry Saad für die Potentialrechnungen und die Zusammenarbeit während seiner Besuche unseres Arbeitskreises
- Herrn Dr. Hans-Jürgen Schmidt für die Einarbeitung und Hilfe an der RT-Apparatur
- den Mitarbeitern im Arbeitskreis für die gute Arbeitsatmosphäre
- allen Mitarbeitern der feinmechanischen, elektronischen und glastechnischen Werkstatt, die anfallende Reparaturen immer schnell und kompetent durchgeführt haben
- Herrn Wolfbeisz von der glastechnischen Werkstatt für seine schnelle und kompetente Arbeit an den Apparaturen
- Herrn Dr. Christian Koschmieder und Herrn Manfred Schillinger für das Lesen des Manuskripts
- und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung während meiner Doktorarbeit

Meinen Eltern

## I Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die zweiten Virialkoeffizienten von Methan, seiner fluorierten Derivate und aller binären Mischungen im Temperaturbereich von 296,15 K bis 463,15 K gemessen. Diese Messungen wurden mit zwei Apparaturen durchgeführt, durch die sich der Virialkoeffizient eines Gases relativ zu dem eines Referenzgases bestimmen lässt. Für die Messungen bei hohen Temperaturen stand eine Apparatur (HT-Apparatur) zur Verfügung, die nach der *Temperaturänderungsmethode* arbeitet. Für diese Untersuchungen werden jedoch die Virialkoeffizienten des zu untersuchenden Gases bei der Starttemperatur benötigt. Diese wurden nach der *Volumenänderungsmethode* mit der zweiten Apparatur (RT-Apparatur) ermittelt. Beide Methoden und Apparaturen werden in dieser Arbeit ausführlich beschrieben.

Vor Beginn der Messungen wurden die Apparaturen instand gesetzt und weiterentwickelt.

Für die HT-Apparatur musste ein neuer Membrankondensator gebaut werden. Dieser stellt das wichtigste Bauteil in beiden Apparaturen dar und bildet zusammen mit der Messelektronik ein Nulldifferenzmanometer. Beim Austausch dieses Bauteils wurden umfangreiche Arbeiten an der HT-Apparatur zur thermischen Abschirmung des Membrankondensators und der Messelektronik durchgeführt, um den thermischen Einfluss beim Aufheizen der Apparatur zu verringern.

Bei der RT-Apparatur, die vollautomatisch funktioniert, mussten alle Magnetventile und Dichtungen ausgetauscht werden, da sie durch vorangegangene Messungen mit aggressiven Gasen nicht mehr dicht hielten. Außerdem musste die Verschaltung der elektronischen Steuerung überarbeitet werden, damit ein reibungsloser Ablauf gewährleistet war. Gealterte Kondensatoren und verschlissene Relais wurden ausgetauscht. Außerdem wurden die Temperierzeiten durch Änderungen im Steuerprogramm verlängert.

Nach der Überarbeitung und den anschließenden Eichmessungen wurden die eigentlichen Messungen durchgeführt.

Jeder Virialkoeffizient eines Einzelgases wurde mit mindestens sechs Messungen ermittelt. Um die Konstanz der Messergebnisse zu beweisen, wurden zu Beginn der Messungen meist bis zu zwölf Messungen durchgeführt.

**Tabelle I.1: Virialkoeffizienten der Reingase**

Temperatur [K]	296,15	353,15	463,15
$B_{\text{Methan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-42,9	-24,9	-5,0
$B_{\text{Tetrafluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-90,4	-53,4	-13,8
$B_{\text{Trifluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-193,0	-122,2	-56,1
$B_{\text{Difluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-309,7	-194,6	-96,0
$B_{\text{Fluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-212,1	-138,0	-69,8

Für die Mischungen wurden zu Beginn der Messungen mindestens 18 Messungen durchgeführt, je sechs Messungen bei drei unterschiedlichen Molenbrüchen. Nachdem die Funktion und Genauigkeit der Apparaturen sichergestellt war, wurde die Anzahl der Messungen auf je sechs bei zwei unterschiedlichen Molenbrüchen reduziert.

**Tabelle I.2: Interaktions-Virialkoeffizienten der Mischungen**

Temperatur [K]	296,15	353,15	463,15
$B_{\text{Methan-Tetrafluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-50,3	-27,9	-1,4
$B_{\text{Methan-Trifluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-65,1	-38,9	-11,7
$B_{\text{Methan-Difluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-72,4	-46,0	-17,3
$B_{\text{Methan-Fluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-68,4	-44,3	-
$B_{\text{Tetrafluormethan-Trifluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-100,9	-62,3	-23,6
$B_{\text{Tetrafluormethan-Difluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-99,9	-62,7	-24,5
$B_{\text{Tetrafluormethan-Fluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-86,8	-53,7	-
$B_{\text{Trifluormethan-Difluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-255,1	-159,0	-76,0
$B_{\text{Trifluormethan-Fluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-274,3	-162,3	-
$B_{\text{Difluormethan-Fluormethan}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	-282,8	-176,9	-

Insgesamt liegen diesen Ergebnissen ca. 500 verwertbare Einzelmessungen zugrunde.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden für die drei polaren Einzelgase Trifluor-, Difluor- und Fluormethan die Potentialparameter für das Stockmayer-(12-6)- und (24-6)-Potential in Zusammenarbeit mit Dr. Shokry Saad bestimmt. Für die Bestimmung wurden die Messdaten der vorliegenden Arbeit und experimentelle Daten aus der Literatur verwendet.

**Tabelle I.3: Potentialparameter Stockmayer-(12-6)-Potential**

Gas	$t^*$	$\varepsilon/k$ [K]	$\sigma$ [pm]	$T_{\text{Boyle}}$ [K]
Fluormethan	1,0	179,5	441	807,9
Difluormethan	1,2	180,8	447	882,2
Trifluormethan	1,2	152,3	443	743,0

**Tabelle I.4: Potentialparameter Stockmayer-(24-6)-Potential**

Gas	$t^*$	$\varepsilon/k$ [K]	$\sigma$ [pm]	$T_{\text{Boyle}}$ [K]
Fluormethan	0,6	314,8	398	824,8
	0,4	317,0	445	754,4
Difluormethan	0,6	322,8	438	844,4
Trifluormethan	0,6	278,6	424	730,0

Die Potentialparameter des Stockmayer-(12-6)-Potentials für Difluormethan und Trifluormethan bzw. die daraus berechneten Virialkoeffizienten zeigen eine bessere Übereinstimmung zu den experimentellen Daten als die des Stockmayer-(24-6)-Potentials.

Für Fluormethan sind die Potentialparameter des Stockmayer-(12-6)-Potentials zu bevorzugen. Das optimale Stockmayer-(24-6)-Potential liegt zwischen den beiden in Tabelle I.4 aufgeführten.

## II Inhaltsverzeichnis

I	Zusammenfassung	5
II	Inhaltsverzeichnis	8
III	Abbildungsverzeichnis	10
IV	Tabellenverzeichnis	12
1	Einleitung	14
1.1	Virialkoeffizienten	14
1.2	Aufgabenstellung	16
2	Das Experiment	17
2.1	Messprinzipien	17
2.1.1	Temperaturänderungsmethode	17
2.1.2	Volumenänderungsmethode	19
3	Aufbau der Apparaturen	20
3.1	HT-Apparatur	20
3.2	RT-Apparatur	23
3.3	Der Membrankondensator	25
3.3.1	Herstellung des Membrankondensators	25
3.3.2	Funktion des Membrankondensators	26
3.4	Die Messelektronik	27
4	Durchführung der Messungen	28
4.1	HT-Apparatur	28
4.2	RT-Apparatur	30
4.3	Herstellen einer Mischung	32
4.4	Die Gase	33
4.4.1	Referenzgas	33
4.4.2	Die Messgase	33
4.4.3	Benennung der FKW	33
5	Auswertung	35
5.1	Hochtemperaturapparatur	35
5.2	Eichwert der HT-Apparatur	38
5.3	Raumtemperaturapparatur	41
5.4	Eichwert der RT-Apparatur	42
5.5	Mischungen	42
5.6	Korrekturen	43
5.6.1	Korrektur des Absolutdrucks	43
5.6.2	Verschiebung des Nullpunkts	43
5.6.3	Korrektur des Molenbruches	44

---

5.7	Fehlerbetrachtung	45
6	Messergebnisse	47
6.1	Eichmessungen	47
6.1.1	Eichwert der HT-Apparatur	47
6.1.2	Eichwert der RT-Apparatur	48
6.2	Einzelgase	49
6.2.1	Methan (CH <sub>4</sub> )	49
6.2.2	Tetrafluormethan (CF <sub>4</sub> )	52
6.2.3	Trifluormethan (CHF <sub>3</sub> )	55
6.2.4	Difluormethan (CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	58
6.2.5	Fluormethan (CH <sub>3</sub> F)	61
6.3	Mischungen	64
6.3.1	Methan - Tetrafluormethan (CH <sub>4</sub> /CF <sub>4</sub> )	64
6.3.2	Methan - Trifluormethan (CH <sub>4</sub> /CHF <sub>3</sub> )	68
6.3.3	Methan - Difluormethan (CH <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	72
6.3.4	Methan - Fluormethan (CH <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> F)	75
6.3.5	Tetrafluormethan - Trifluormethan (CF <sub>4</sub> /CHF <sub>3</sub> )	78
6.3.6	Tetrafluormethan - Difluormethan (CF <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	82
6.3.7	Tetrafluormethan - Fluormethan (CF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> F)	85
6.3.8	Trifluormethan - Difluormethan (CHF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	88
6.3.9	Trifluormethan - Fluormethan (CHF <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> F)	91
6.3.10	Difluormethan - Fluormethan (CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> F)	94
7	Diskussion	97
8	Zwischenmolekulare Kräfte	101
8.1	Potentialmodelle	102
8.2	Überprüfung von Potentialmodellen	105
8.3	Kommentar	119
9	Literaturverzeichnis	120
10	Eidesstattliche Erklärung	125

### III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Temperaturabhängigkeit des Virialkoeffizienten.....	15
Abbildung 3.1: Vorratssteil der HT-Apparatur .....	22
Abbildung 3.2: Seitenansicht des Messteils der HT-Apparatur.....	22
Abbildung 3.3: Schema der RT-Apparatur .....	24
Abbildung 3.4: Schnitt durch den Membrankondensator .....	26
Abbildung 3.5: Wheatstone'sche Brücke und Verstärkerschaltung .....	27
Abbildung 3.6: Wien-Oszillator .....	27
Abbildung 4.1: Spannungsverlauf während des gesamten Messvorgangs .....	31
Abbildung 6.1: Virialkoeffizienten Methan.....	51
Abbildung 6.2: Virialkoeffizienten Tetrafluormethan.....	54
Abbildung 6.3: Virialkoeffizienten Trifluormethan .....	57
Abbildung 6.4: Virialkoeffizienten Difluormethan .....	60
Abbildung 6.5: Virialkoeffizienten Fluormethan.....	63
Abbildung 6.6: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Tetrafluormethan .....	67
Abbildung 6.7: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Trifluormethan.....	71
Abbildung 6.8: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Difluormethan.....	74
Abbildung 6.9: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Fluormethan.....	77
Abbildung 6.10: Virialkoeffizienten Mischung Tetrafluormethan - Trifluormethan.....	81
Abbildung 6.11: Virialkoeffizienten Mischung Tetrafluormethan - Difluormethan.....	84
Abbildung 6.12: Virialkoeffizienten Mischung Tetrafluormethan - Fluormethan.....	87
Abbildung 6.13: Virialkoeffizienten Mischung Trifluormethan - Difluormethan .....	90
Abbildung 6.14: Virialkoeffizienten Mischung Trifluormethan - Fluormethan .....	93
Abbildung 6.15: Virialkoeffizienten Mischung Difluormethan - Fluormethan.....	96
Abbildung 8.1: Lennard-Jones-(n-6)-Potential .....	103
Abbildung 8.2: Verlauf des Virialkoeffizienten von $CF_4$ mit LJ-(12-6)- und -(42-6)- Potential .....	104
Abbildung 8.3: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Fluormethan für das SM-(12-6)-Potential .....	107
Abbildung 8.4: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Fluormethan für das SM-(24-6)-Potential .....	108
Abbildung 8.5: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Difluormethan für das SM-(12-6)-Potential .....	109
Abbildung 8.6: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Difluormethan für das SM-(24-6)-Potential .....	110
Abbildung 8.7: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Trifluormethan für das SM-(12-6)-Potential.....	111
Abbildung 8.8: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Trifluormethan für das SM-(24-6)-Potential.....	112
Abbildung 8.9: Vergleich SM-(12-6) und SM-(24-6) für Fluormethan .....	113
Abbildung 8.10: Vergleich SM-(12-6) und SM-(24-6) für Difluormethan .....	114

---

Abbildung 8.11: Vergleich SM-(12-6) und SM-(24-6) für Trifluormethan .....	114
Abbildung 8.12: Vergleich berechneter und experimenteller Daten für Fluormethan.....	116
Abbildung 8.13: Vergleich berechneter und experimenteller Daten für Difluormethan...	117
Abbildung 8.14: Vergleich berechneter und experimenteller Daten für Trifluormethan..	118

## IV Tabellenverzeichnis

Tabelle I.1: Virialkoeffizienten der Reingase .....	6
Tabelle I.2: Interaktions-Virialkoeffizienten der Mischungen.....	6
Tabelle I.3: Potentialparameter Stockmayer-(12-6)-Potential .....	7
Tabelle I.4: Potentialparameter Stockmayer-(24-6)-Potential .....	7
Tabelle 4.1: Virialkoeffizienten Stickstoff.....	33
Tabelle 4.2: Physikalische Daten der Messgase.....	34
Tabelle 6.1: Eichmessungen HT-Apparatur.....	47
Tabelle 6.2: Eichmessungen RT-Apparatur.....	48
Tabelle 6.3: Übersicht der Messergebnisse für Methan .....	49
Tabelle 6.4: Messungen Methan bei 23 °C (296,15 K) .....	49
Tabelle 6.5: Messungen Methan bei 80 °C (353,15 K) .....	50
Tabelle 6.6: Messungen Methan bei 190 °C (463,15 K) .....	50
Tabelle 6.7: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan .....	52
Tabelle 6.8: Messungen Tetrafluormethan bei 23 °C (296,15 K).....	52
Tabelle 6.9: Messungen Tetrafluormethan bei 80 °C (353,15 K).....	53
Tabelle 6.10: Messungen Tetrafluormethan bei 190 °C (463,15 K).....	53
Tabelle 6.11: Übersicht der Messergebnisse für Trifluormethan.....	55
Tabelle 6.12: Messungen Trifluormethan bei 23 °C (296,15 K).....	55
Tabelle 6.13: Messungen Trifluormethan bei 80 °C (353,15 K).....	56
Tabelle 6.14: Messungen Trifluormethan bei 190 °C (463,15 K).....	56
Tabelle 6.15: Übersicht der Messergebnisse für Difluormethan.....	58
Tabelle 6.16: Messungen Difluormethan bei 23 °C (296,15 K) .....	58
Tabelle 6.17: Messungen Difluormethan bei 80 °C (353,15 K) .....	59
Tabelle 6.18: Messungen Difluormethan bei 190 °C (463,15 K) .....	59
Tabelle 6.19: Übersicht der Messergebnisse für Fluormethan.....	61
Tabelle 6.20: Messungen Fluormethan bei 23 °C (296,15 K) .....	61
Tabelle 6.21: Messungen Fluormethan bei 80 °C (353,15 K) .....	62
Tabelle 6.22: Messungen Fluormethan bei 190 °C (463,15 K) .....	62
Tabelle 6.23: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Tetrafluormethan .....	64
Tabelle 6.24: Messungen Methan - Tetrafluormethan 23 °C (296,15 K).....	64
Tabelle 6.25: Messungen Methan - Tetrafluormethan 80 °C (353,15 K).....	65
Tabelle 6.26: Messungen Methan - Tetrafluormethan 190 °C (463,15 K).....	66
Tabelle 6.27: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Trifluormethan.....	68
Tabelle 6.28: Messungen Methan - Trifluormethan 23 °C (296,15 K) .....	68
Tabelle 6.29: Messungen Methan - Trifluormethan 80 °C (353,15 K) .....	69
Tabelle 6.30: Messungen Methan - Trifluormethan 190 °C (463,15 K) .....	70
Tabelle 6.31: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Difluormethan.....	72
Tabelle 6.32: Messungen Methan - Difluormethan 23 °C (296,15 K).....	72
Tabelle 6.33: Messungen Methan - Difluormethan 80 °C (353,15 K).....	73
Tabelle 6.34: Messungen Methan - Difluormethan 190 °C (463,15 K) .....	73

---

Tabelle 6.35: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Fluormethan.....	75
Tabelle 6.36: Messungen Methan - Fluormethan 23 °C (296,15 K).....	75
Tabelle 6.37: Messungen Methan - Fluormethan 80 °C (353,15 K).....	76
Tabelle 6.38: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan - Trifluormethan.....	78
Tabelle 6.39: Messungen Tetrafluormethan - Trifluormethan 23 °C (296,15 K).....	78
Tabelle 6.40: Messungen Tetrafluormethan - Trifluormethan 80 °C (353,15 K).....	79
Tabelle 6.41: Messungen Tetrafluormethan - Trifluormethan 190 °C (463,15 K).....	80
Tabelle 6.42: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan - Difluormethan.....	82
Tabelle 6.43: Messungen Tetrafluormethan - Difluormethan 23 °C (296,15 K).....	82
Tabelle 6.44: Messungen Tetrafluormethan - Difluormethan 80 °C (353,15 K).....	83
Tabelle 6.45: Messungen Tetrafluormethan - Difluormethan 190 °C (463,15 K).....	83
Tabelle 6.46: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan - Fluormethan.....	85
Tabelle 6.47: Messungen Tetrafluormethan - Fluormethan 23 °C (296,15 K).....	85
Tabelle 6.48: Messungen Tetrafluormethan - Fluormethan 80 °C (353,15 K).....	86
Tabelle 6.49: Übersicht der Messergebnisse für Trifluormethan - Difluormethan.....	88
Tabelle 6.50: Messungen Trifluormethan - Difluormethan 23 °C (296,15 K).....	88
Tabelle 6.51: Messungen Trifluormethan - Difluormethan 80 °C (353,15 K).....	89
Tabelle 6.52: Messungen Trifluormethan - Difluormethan 190 °C (463,15 K).....	89
Tabelle 6.53: Übersicht der Messergebnisse für Trifluormethan - Fluormethan.....	91
Tabelle 6.54: Messungen Trifluormethan - Fluormethan 23 °C (296,15 K).....	91
Tabelle 6.55: Messungen Trifluormethan - Fluormethan 80 °C (353,15 K).....	92
Tabelle 6.56: Übersicht der Messergebnisse für Difluormethan - Fluormethan.....	94
Tabelle 6.57: Messungen Difluormethan - Fluormethan 23 °C (296,15 K).....	94
Tabelle 6.58: Messungen Difluormethan - Fluormethan 80 °C (353,15 K).....	95
Tabelle 8.1: Potentialbestimmung SM-(12-6) für Fluormethan.....	107
Tabelle 8.2: Potentialbestimmung SM-(24-6) für Fluormethan.....	108
Tabelle 8.3: Potentialbestimmung SM-(12-6) für Difluormethan.....	109
Tabelle 8.4: Potentialbestimmung SM-(24-6) für Difluormethan.....	110
Tabelle 8.5: Potentialbestimmung SM-(12-6) für Trifluormethan.....	111
Tabelle 8.6: Potentialbestimmung SM-(24-6) für Trifluormethan.....	112
Tabelle 8.7: Potentialparameter Stockmayer-(12-6)-Potential.....	113
Tabelle 8.8: Potentialparameter Stockmayer-(24-6)-Potential.....	113

# 1 Einleitung

## 1.1 Virialkoeffizienten

Die wesentlichen Messgrößen zur Untersuchung von Gasen sind Druck, Volumen und Temperatur. Den Zusammenhang zwischen Volumen und Druck untersuchten Robert Boyle (1662) und Edmé Mariotte (1676) unabhängig voneinander. Sie fanden heraus, dass das Volumen eines Gases umgekehrt proportional zum Druck ist.

Jacques Charles (1787) untersuchte die Beziehung zwischen Volumen und Temperatur. Zuvor hatte Guillaume Amontons (1703) den Zusammenhang von Druck und Temperatur untersucht. Die Arbeiten wurden von Joseph Gay-Lussac (1802) erweitert.

Aus diesen Untersuchungen wurde eine einfache Beziehung dieser Zustandsgrößen unter Einbeziehung des Satzes von Avogadro abgeleitet. Als Proportionalitätsfaktor wurde die universelle Gaskonstante  $R$  eingeführt.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1.1)$$

Zur Erfüllung dieser idealen Zustandsgleichung müssen folgende molekulare Eigenschaften gelten:

- Das Gas besteht aus Teilchen (Atomen und Molekülen), die keine Ausdehnung haben.
- Zwischen diesen Teilchen wirken keine Kräfte.
- Die Teilchen bewegen sich völlig ungeordnet.
- Stöße der Teilchen mit der Wand sind vollelastisch, d.h. der Energie- und Impulserhaltungssatz sind uneingeschränkt gültig.

Die meisten Gase erfüllen unter gewöhnlichen Bedingungen diese Gleichung recht gut. Gase wie Stickstoff oder Argon weichen bei Raumtemperatur (296,15 K) um weniger als 1‰ vom idealen Molvolumen (24207 cm<sup>3</sup>) ab. Um diese Abweichungen zu messen, müssen die Messgrößen (Druck, Volumen, Temperatur) sehr genau bestimmt werden. Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts konnten solche Abweichungen vom idealen Verhalten durch verbesserte Messmethoden festgestellt werden.

Da man erkannte, dass mehr oder weniger alle Gase vom idealen Gasgesetz abweichen, wurde nach Zustandsgleichungen gesucht, die das reale Verhalten beschreiben. Eine der ersten qualitativ richtigen Gleichungen war die von van der Waals (1873), die neben dem Eigenvolumen der Moleküle auch die zwischenmolekularen Anziehungskräfte einbezieht.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des realen Verhaltens entwickelte H. Kamerlingh-Onnes 1901 mit einer Potenzreihe der Dichte. In einer modifizierten Form erhält man die Virialgleichung in ihrer gebräuchlichen Form als Potenzreihe des Druckes:

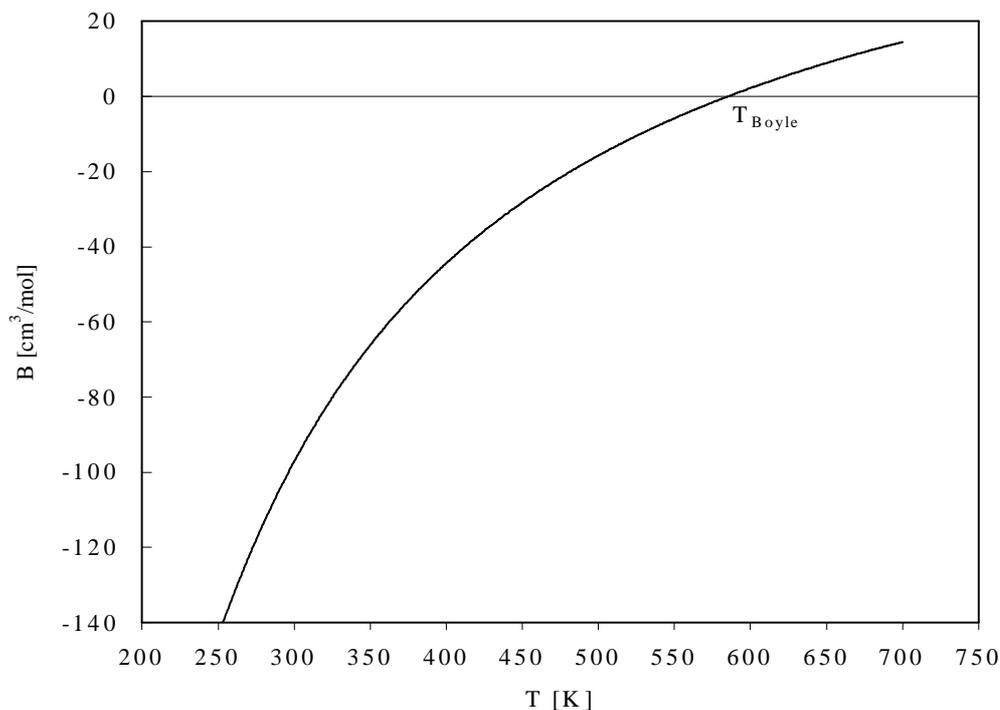
$$pV = n(RT + pB(T) + p^2C(T) + \dots) \quad (1.2)$$

mit B als zweitem Virialkoeffizienten, C als drittem Virialkoeffizienten, usw.

Für den Bereich bis 1 atm kann man diese Potenzreihe nach dem 2. Glied abbrechen. Der dadurch hervorgerufene Fehler liegt im Allgemeinen unter 0,05%.

$$pV = n(RT + pB(T)) \quad (1.3)$$

Der zweite Virialkoeffizient ist Gegenstand dieser Arbeit und wird im Folgenden als Virialkoeffizient bezeichnet. Aus Gleichung (1.3) erkennt man, dass der Virialkoeffizient von der Temperatur abhängig ist. Der typische Verlauf der Virialkoeffizienten wird in Abbildung 1.1 dargestellt.



**Abbildung 1.1: Temperaturabhängigkeit des Virialkoeffizienten**

Bei tiefen Temperaturen ist der Virialkoeffizient negativ, da die attraktiven Kräfte den Verlauf stärker beeinflussen als die repulsiven Kräfte. Die Nullstelle der Funktion wird als *Boyletemperatur* bezeichnet. Hier halten sich die attraktiven und repulsiven Kräfte die Waage. Das Gas zeigt ein ideales Verhalten. Oberhalb der *Boyletemperatur* ist der Virialkoeffizient stets positiv. Die Kurve flacht mit zunehmender Temperatur stark ab.

## 1.2 Aufgabenstellung

Fluorchlorkohlenwasserstoffe sind aufgrund ihrer Umweltunverträglichkeit in den letzten Jahren stark in Verruf gekommen. Die anthropogenen Emissionen dieser Verbindungen führen zum Abbau der stratosphärischen Ozonschicht. Ebenso tragen sie zum Treibhauseffekt in der Atmosphäre bei.

Bei der Suche nach möglichen Ersatzstoffen mit ähnlich guten thermophysikalischen Eigenschaften wurden umfangreiche Untersuchungen fluorierter Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde bei Messungen von Virialkoeffizienten fluorierter Ethane ein ungewöhnliches Verhalten der Mischung R 134a - R 152a ( $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$  /  $\text{CH}_3-\text{CHF}_2$ ) festgestellt. Die Mischvirialkoeffizienten verlaufen über einen großen Temperaturbereich negativer als die Virialkoeffizienten der beiden Einzelgase. Bei dem Mischvirialkoeffizienten von Methan und Tetrafluormethan zeigt sich ebenfalls eine Abweichung vom erwarteten Verhalten. Auch hier liegt der Verlauf des Mischvirialkoeffizienten nicht zwischen dem der beiden Einzelgase.

Die Vermutung, dass Wasserstoffbrücken für diesen Effekt verantwortlich sind, kann durch systematische Messungen verschieden stark fluorierter Methane und Ethane genauer geprüft werden. Wenn genügend Messwerte vorliegen, ist es außerdem möglich, Potentialmodelle und Kombinationsregeln abzuleiten, die eine Beschreibung der Virialkoeffizienten und ihrer Mischungen zulassen.

Die Aufgabe der hier vorliegenden Dissertation war die Bestimmung der zweiten Virialkoeffizienten von Methan, seiner fluorierten Derivate ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  und  $\text{CH}_3\text{F}$ ) und allen binären Mischungen dieser Gase von Raumtemperatur bis ca. 470 K.

Für diese Messungen standen zwei Apparaturen zur Verfügung. Eine Expansionsapparatur zur Bestimmung der Virialkoeffizienten bei Raumtemperatur (RT-Apparatur) und eine Apparatur zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Virialkoeffizienten bei höheren Temperaturen (HT-Apparatur).

Nach umfangreichen Wartungs- und Umbauarbeiten an den bereits zur Verfügung stehenden Apparaturen war es notwendig, Kalibrierungsmessungen durchzuführen, um Änderungen einzelner Volumina zu berücksichtigen. Vor Beginn der eigentlichen Messungen waren noch Testmessungen an Gasen mit gut bekannten Virialkoeffizienten durchzuführen, um systematische Fehler auszuschließen.

## 2 Das Experiment

### 2.1 Messprinzipien

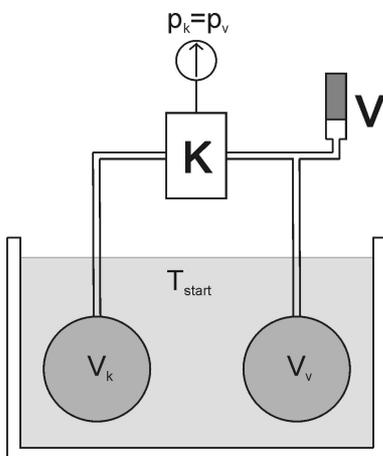
Virialkoeffizienten können direkt und indirekt bestimmt werden. Bei der indirekten Methode werden Virialkoeffizienten aus anderen physikalisch-chemischen Größen, wie z.B. Joule-Thomson-Koeffizienten oder der Schallgeschwindigkeit, ermittelt.

Die Messergebnisse dieser Arbeit wurden alle durch direkte Messmethoden erhalten. Wie in der Einleitung beschrieben, müssen die Messgrößen Druck, Volumen und Temperatur sehr genau gemessen werden. Bei der gewünschten Genauigkeit von  $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  für die Virialkoeffizienten darf der Fehler dieser Größen nicht mehr als 0,005 % betragen. Da sich dies für Druckmessungen nur schwer verwirklichen lässt, werden in unserem Arbeitskreis Relativmethoden angewendet. Bei diesen Relativmethoden wird der unbekannte Virialkoeffizient eines Messgases durch Vergleich mit einem Referenzgas, dessen Virialkoeffizienten sehr gut bekannt sind, bestimmt.

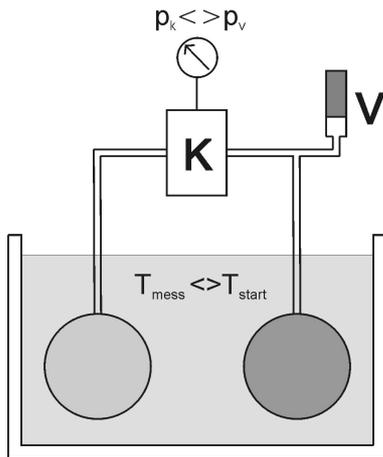
Im Bereich von 296,15 K bis 463,15 K wurden die Virialkoeffizienten mit der Temperaturänderungsmethode gemessen. Die Startwerte bei 296,15 K für diese Messungen wurden mit der Expansionsmethode gemessen. Nachfolgend werden beide Methoden beschrieben.

#### 2.1.1 Temperaturänderungsmethode

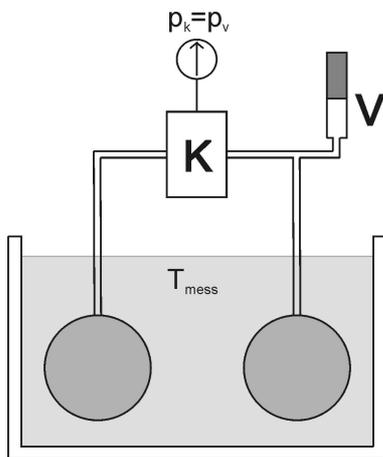
Wird die Temperatur eines Gases bei konstant gehaltenem Volumen und konstant gehaltener Stoffmenge erhöht, so steigt sein Druck. Der Druck zweier unterschiedlicher realer Gase steigt aufgrund ihrer unterschiedlichen Virialkoeffizienten nicht um den selben Betrag. Der Unterschied zwischen den beiden Drücken ist ein Maß für die Differenz der Virialkoeffizienten.



Bei der Starttemperatur herrscht im System ein ausgeglichener Druck. Die Volumina und die Virialkoeffizienten des Referenzgases bei Start- und Mess-temperatur sowie der Virialkoeffizient des Messgases bei der Starttemperatur müssen bekannt sein. Dabei ist es nicht wichtig, auf welcher Seite sich das Referenzgas bzw. das Messgas befindet. Dies wird bei der Auswertung berücksichtigt.

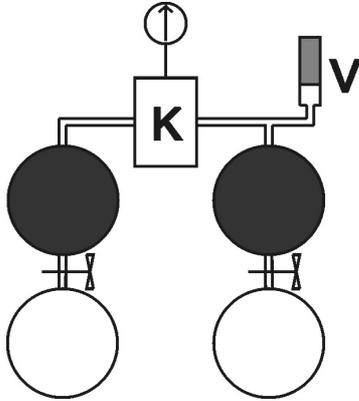


Nach der Temperaturerhöhung steigen die Drücke der Gase durch die unterschiedlichen Virialkoeffizienten ungleichmäßig an. Der Druckunterschied zwischen den beiden Seiten wird durch das Differenzmanometer **K** angezeigt. **K** steht für Kondensator, da das Differenzmanometer im Wesentlichen aus einem Membrankondensator besteht (siehe Kapitel 3.3).

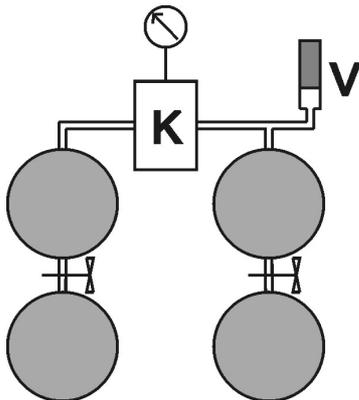


Mit Hilfe eines variablen Zusatzvolumens **V** wird wieder Druckgleichheit zwischen den beiden Seiten hergestellt. Als relevante Messgröße erhält man somit ein Änderungsvolumen. Mit den bekannten Apparaturgrößen, den Virialkoeffizienten und dem Änderungsvolumen kann der Virialkoeffizient des Messgases bei der Messtemperatur errechnet werden.

### 2.1.2 Volumenänderungsmethode

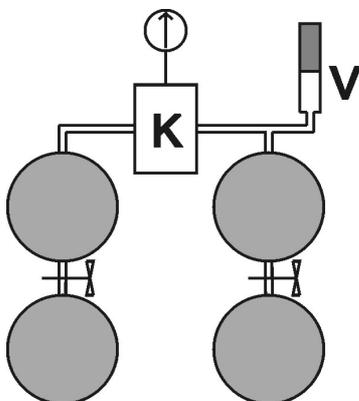


Bei der Volumenänderungsmethode werden das Messgas, also das Gas dessen Virialkoeffizient ermittelt werden soll, und ein Referenzgas mit bekannten Virialkoeffizienten in zwei Kolben (dunkelgrau) mit bekanntem Volumen eingeschlossen. Es herrscht Druckgleichheit in beiden Volumina. Mit diesen Volumina sind evakuierte Glaskolben (weiß) verbunden, die zunächst noch durch Hähne abgetrennt sind.



Beide Gase werden in diese evakuierten Kolben mit bekannten Volumina expandiert. Durch die unterschiedlichen Virialkoeffizienten der Gase tritt nach der Expansion eine kleine Druckdifferenz auf.

Da sich diese Druckdifferenz nur unbefriedigend genau messen lässt, wird sie lediglich mit Hilfe eines Differenzmanometers **K** festgestellt.



Durch Änderung eines variablen Volumens **V** wird zwischen den Seiten wieder Druckgleichheit hergestellt. Aus diesem Änderungsvolumen lässt sich dann der Virialkoeffizient des Messgases bestimmen. Während des gesamten Messvorganges wird die Temperatur konstant gehalten.

## 3 Aufbau der Apparaturen

### 3.1 HT-Apparatur

Die HT-Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem Vorrats- (Abbildung 3.1) und einem Messteil (Abbildung 3.2). Der Vorratsteil setzt sich aus vier Vorratskolben (ca. 2 l Volumen), einem Differenzmanometer, einem Manometer, einer Drehschieberrotationspumpe und einer Kühlfalle zusammen.

Der Messteil besteht aus zwei Messkolben (ca. 180 cm<sup>3</sup>), einem variablen Zusatzvolumen (Volumenometer) und einem Nulldifferenzmanometer. Die beiden Messkolben, die sich in einem 15 l Dewargefäß befinden, sind jeweils über Kapillarrohre mit dem Nulldifferenzmanometer verbunden. Ein Messkolben ist zusätzlich mit dem variablen Zusatzvolumen verbunden.

Das Zusatzvolumen ist ein ein Meter langes KPG-Rohr, in dem mit Hilfe eines mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes das freie Volumen variiert wird. Nachfolgend wird dieses Zusatzvolumen einfach mit „Quecksilbervolumenometer“ bzw. „Volumenometer“ bezeichnet.

Der Nulldifferenzmanometer setzt sich aus einem Doppelplattenmembrankondensator und einer Messelektronik zusammen. Im Folgenden steht die Bezeichnung „Membrankondensator“ für das Nulldifferenzmanometer.

Die Anordnung entspricht der Temperaturänderungsmethode (Kapitel 2.1.1). Die Seite mit dem variablen Zusatzvolumen wird als variable Seite bezeichnet, die andere als konstante Seite.

Der komplette Messteil ist thermostatisiert. Die Kapillarrohre besitzen einen Kühlmantel. Das Volumenometer befindet sich in einem Messinggehäuse mit Plexiglasabdeckung und wird vollständig von Kühlwasser umspült. Die Kapillarrohre und das Volumenometer werden über einen gemeinsamen Kühlkreislauf mit Hilfe eines HAAKE-Thermostaten auf 23 °C ( $\pm 0,1$  °C) gekühlt.

Der Membrankondensator und die Messelektronik befinden sich in einer doppelwandigen Blechwanne, durch die Kühlwasser geleitet wird. Mit Hilfe eines zweiten Thermostaten wird die Luft um den Membrankondensator auf 23 °C thermostatisiert.

Die beiden Messkolben werden über ein Regelsystem der Fa. LAUDA (PTR-Regler R20 und Relaisbox R10) auf die gewünschte Start- bzw. Endtemperatur temperiert. Die Badflüssigkeit im Dewar wird mit Hilfe eines Rührmotors umgewälzt. Da sich die Badflüssigkeit durch die Umwälzung aufheizt, wird diese mittels einer Kühlspirale gekühlt.

---

Die Messungen wurden in zwei Temperaturbereiche geteilt. Im Bereich von 23 °C bis 80 °C wurde Wasser als Badflüssigkeit verwendet, da Öl zu zähflüssig und dadurch die Temperaturverteilung unter 70 °C nicht homogen genug war. In diesem Bereich wurde die Badflüssigkeit mit Wasser aus dem Hauskühlkreislauf (ca. 10 °C) tropfenweise durch die Kühlspirale gekühlt. Ohne diese Gegenkühlung heizte sich das Wasser allein durch die Umwälzung auf über 75 °C auf.

Für den zweiten Temperaturbereich von 80 °C bis 190 °C wurde Öl (Ultratherm 330 SCB der Fa. LAUDA) als Badflüssigkeit verwendet. Bei 80 °C wurde mit 79 °C warmem Öl durch die Kühlspirale gekühlt. Dadurch konnten auch in diesem Temperaturbereich die Schwankungen unter 0,02 °C gehalten werden. Auch beim Herunterkühlen des Bades von 190 °C auf 80 °C ist die Verwendung von Öl von Vorteil. Beim Einleiten des Kühlwassers verdampft dieses schlagartig in der Kühlspirale und führt zu einer Belastung des Materials. Auch ein Verstopfen der Kühlspirale durch Kalkablagerungen kann so vermieden werden. Ein Nachteil stellt die wesentlich größere Zeitdauer (ca. 2 Stunden) zum Herunterkühlen dar.

Bei der Verwendung von Öl als Badflüssigkeit muss zusätzlich die Ausdehnung des Öles während der Aufheizphase berücksichtigt werden. Hierzu ist ein Ausgleichsbehälter mit dem Heizbad über ein Glasrohr verbunden. Durch Heben oder Senken des Ausgleichsbehälters kann hydrostatisch der Füllstand des Heizbades korrigiert werden.

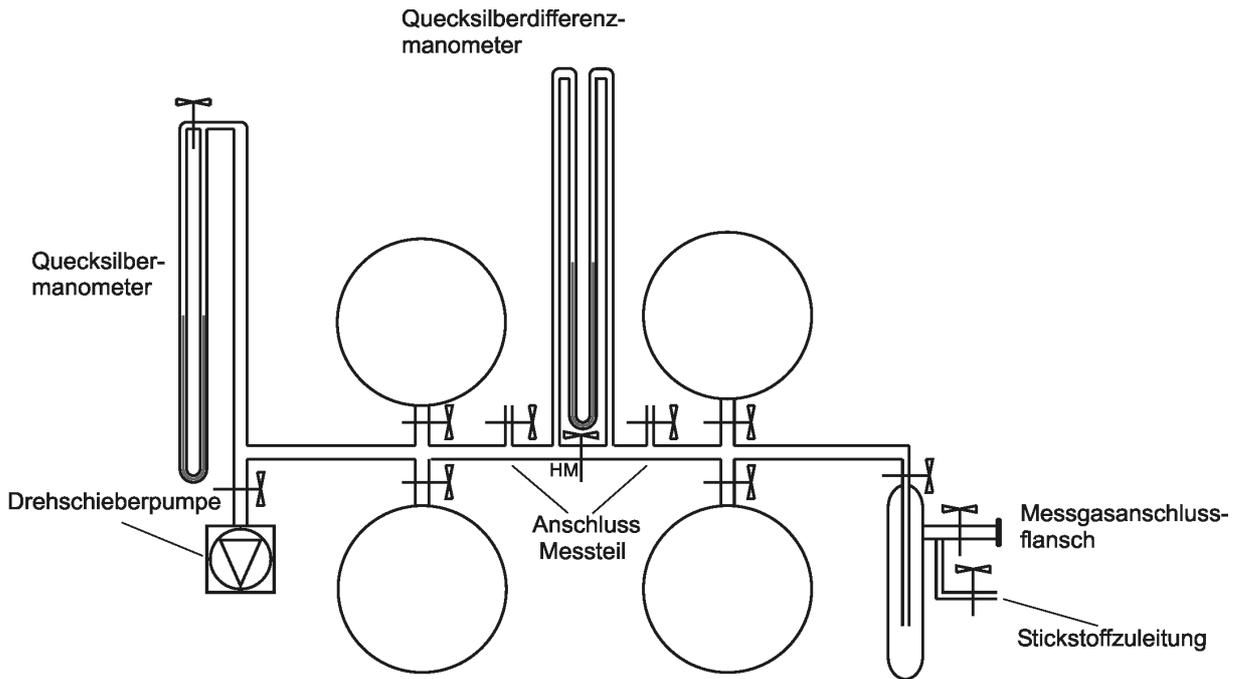


Abbildung 3.1: Vorratssteil der HT-Apparatur

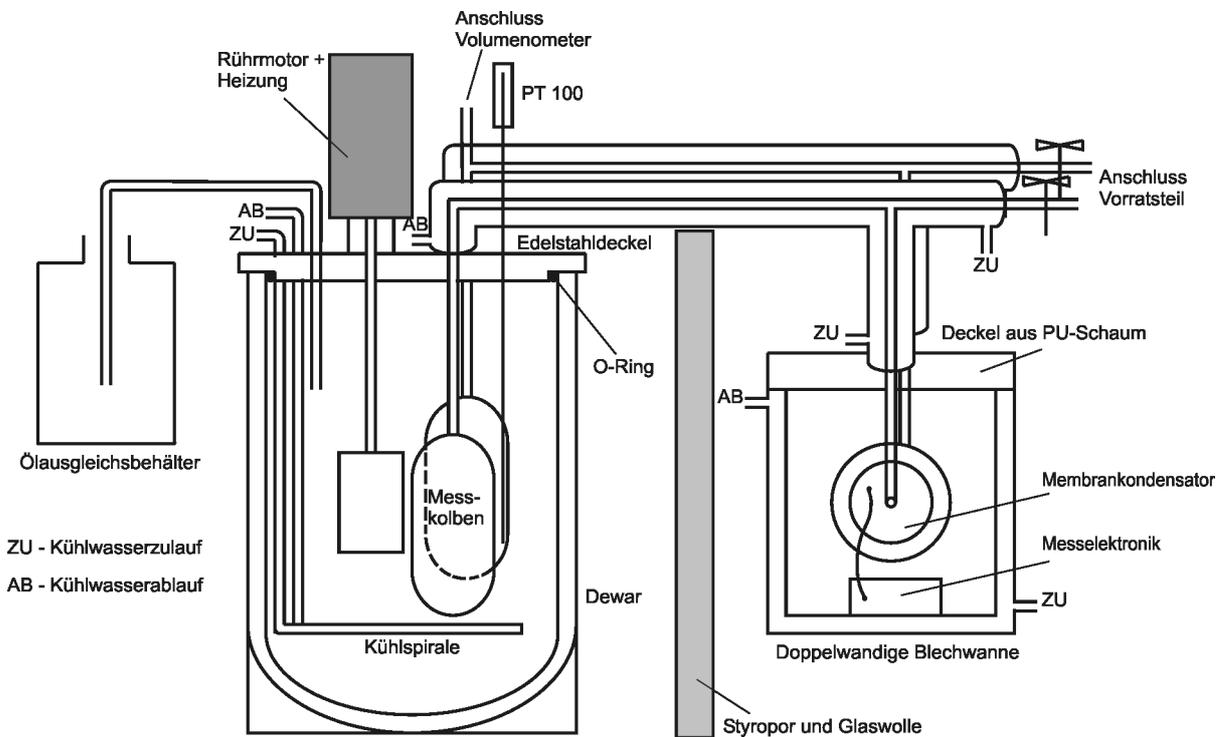


Abbildung 3.2: Seitenansicht des Messteils der HT-Apparatur

### 3.2 RT-Apparatur

Die RT-Apparatur besteht wie die HT-Apparatur aus einem Vorratsteil und einem Messteil. Die RT-Apparatur unterscheidet sich nicht nur durch das Messprinzip, sondern auch dadurch, dass sie vollständig computergesteuert arbeiten kann. Alle Hähne sind durch Getriebeschrittmotoren bzw. Getriebemotoren der Fa. CONRAD ELEKTRONIK zu bewegen. Die Steuerung der Getriebemotoren erfolgt über zwei parallele Schnittstellen eines PC mit 486 Prozessor. Alle Schrittmotoren bzw. Getriebeschrittmotoren werden mit einer Steuereinheit über die serielle Schnittstelle (RS 232) des PCs gesteuert. Das System (Steuerbox und Schrittmotoren) stammt von der Fa. ISERT-ELEKTRONIK. Eine detaillierte Beschreibung der Elektronik, der Funktion der Isert-Steuerung und des Steuerprogramms sind in der Zulassungsarbeit (vgl. Schmidt 1992) und Dissertation (vgl. Schmidt 1997) von H.J. Schmidt zu finden. Durch diese Automatisierung ist die RT-Apparatur in der Lage, drei Messungen pro Gasfüllung selbständig durchzuführen.

Der Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Der Vorratsteil beinhaltet ein Pumpsystem, bestehend aus einer Drehschieber- und einer wassergekühlten Öldiffusionspumpe. Die Druckverhältnisse werden durch ein herkömmliches Quecksilbermanometer und einem IONIVAC-Manometer der Fa. LEYBOLD-HERAEUS überwacht. Zusätzlich ist parallel zum Quecksilbermanometer ein weiteres Quecksilbermanometer mit einem geringeren Querschnitt angebracht, das mit Hilfe einer schrittmotorgesteuerten Lichtschranke abgetastet wird.

Am Vorratsteil befinden sich zwei 2 l Vorratskolben, die mit Magnetventilen (H6, H7) und parallel mit zwei Vakuumglashähnen (H15, H16) mit der Apparatur verbunden sind. Vor den beiden Magnetventilen sind Nadelventile zur Steuerung des Gasflusses angebracht. Das Nadelventil des Vorratskolbens der variablen Seite wird durch einen Schrittmotor gesteuert. Das Nadelventil des Vorratskolbens auf der konstanten Seite wird je nach Gasart von Hand voreingestellt. Wie bei der HT-Apparatur ist auch eine Kühlfalle zum Ausfrieren und Destillieren der Gase beim Befüllen der Vorratskolben angebracht.

Der Messteil setzt sich aus vier Glaskolben, die tetraedrisch in einem Wasserbad angeordnet sind, einem Differenzmanometer und einem Zusatzvolumen zusammen (umrandeter Bereich in Abbildung 3.3). Je zwei Kolben bilden eine Seite des Messteils und sind durch getriebeschrittmotorgesteuerten Hähne (H1, H2) - auch Expansionshähne genannt - voneinander getrennt. Die beiden Seiten wiederum können durch zwei Hähne (H3, H4), die gemeinsam durch einen Spindelmotor über eine Hebelmechanik bewegt werden, vom Vorratsteil abgetrennt werden. Die für das Zusatzvolumen verwendete Mikrometerschraube wird ebenfalls durch einen Getriebeschrittmotor angetrieben.

Alle Bauteile des Messteils sowie die Hähne befinden sich unter Wasser und werden so auf Raumtemperatur (296,15 K) gehalten. Das Kondensatorgehäuse, in dem sich der Membrankondensator und die Messelektronik befinden, wird auch durch das Wasserbad temperiert.

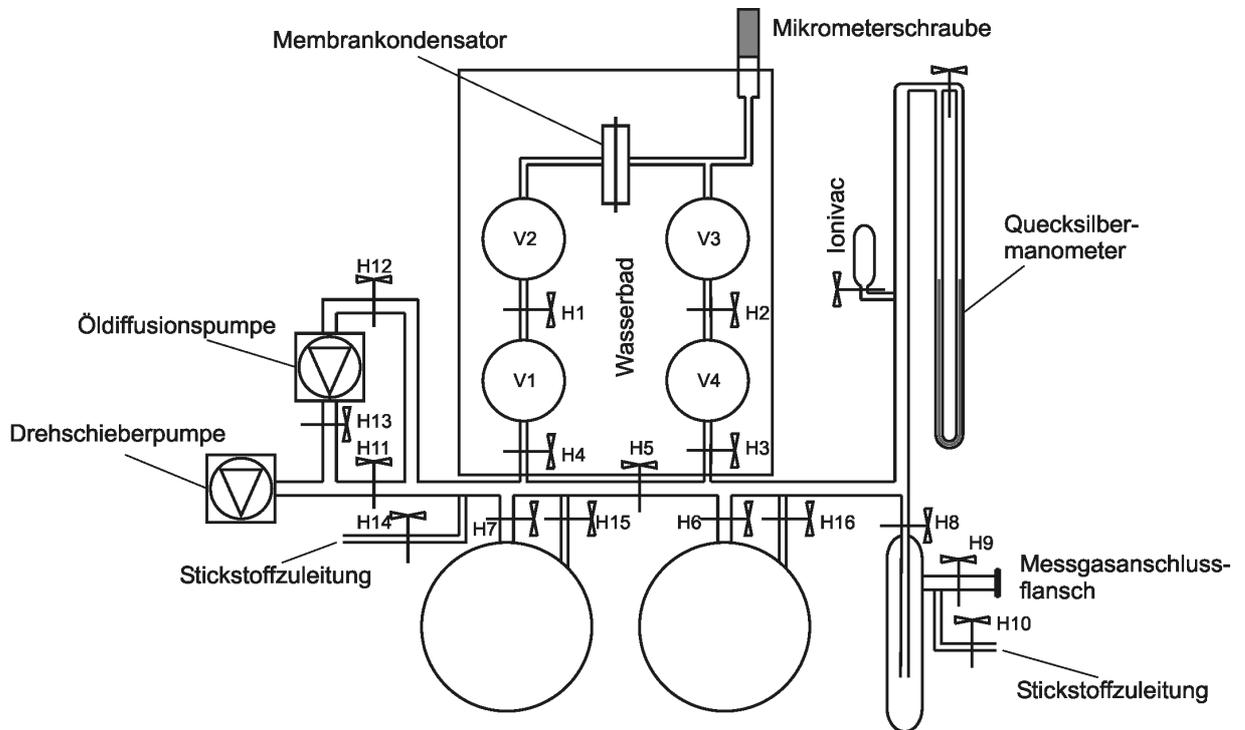


Abbildung 3.3: Schema der RT-Apparatur

### 3.3 Der Membrankondensator

Der Membrankondensator bildet zusammen mit der Messelektronik das Nulldifferenzmanometer. Er dient zum Nachweis von Druckdifferenzen von bis zu  $10^{-5}$  Torr zwischen beiden Seiten der Apparatur.

Grundlage des Membrankondensators bilden zwei geätzte und mit Gold bedampfte *Tempax* Glasplatten, zwischen denen eine Stahlfolie gespannt ist. Die beiden Glasplatten und die Stahlfolie bilden zusammen einen Doppelplattenkondensator.

Für die HT-Apparatur musste ein neuer Kondensator hergestellt werden, da sich die Goldschicht des eingebauten Kondensators ablöste. Abbildung 3.4 zeigt eine Schnittzeichnung des Membrankondensators wie er in beiden Apparaturen verwendet wird.

#### 3.3.1 Herstellung des Membrankondensators

Die beiden Glasplatten haben einen Durchmesser von 50 mm und eine Stärke von 10 mm. Sie sind mit zwei Ultraschallbohrungen ( $\varnothing$  1 mm) versehen, eine zentral und eine im Abstand von 10 mm von der Mitte. Jeder Platte wird eine 1 mm Kapillare von ca. 6 cm Länge auf die zentrale Bohrung aufgeschmolzen. Die Platten werden mittels Korund- und Diamantschmirgel aufeinander eingeschliffen.

Auf die Plattenrohlinge wird anschließend ein 40 mm O-Ring zentriert aufgelegt und der verbleibende Rand mit Wachs abgedeckt. Mit Flusssäure wird dann eine Vertiefung von ca. 0,1 mm geätzt und die Ränder der Vertiefung mit Korundscharmirgel ausgearbeitet. In die zweite Bohrung wird ein ca. 4 cm langer Kupferstift mit Zweikomponentenkleber (UHU Endfest) eingeklebt.

Auf die geätzte Vertiefung der beiden Platten wird eine ca. 1000 nm dünne Goldschicht aufgedampft.

Zur Komplettierung des Kondensators wird zwischen den beiden Platten eine Membran eingefügt und die beiden Platten mit Hilfe eines Flansches aufeinander gepresst. Die Membran des Kondensators besteht aus einer 0,025 mm dünnen Stahlfolie, die auf einen Spannring unter 5 kg Belastung zur Erzeugung einer ausreichenden Spannung aufgeklebt wird.

Zur Abdichtung des Kondensators werden die beiden *Tempax* Platten am Rand sehr sparsam eingefettet. Das überschüssige Fett wird mit einer Rasierklinge abgezogen. Wenn zuviel Fett aufgebracht wird, läuft das überschüssige Fett zwischen die Stahlfolie und Goldschicht und behindert die Relaxation der Membran.

### 3.3.2 Funktion des Membrankondensators

Tritt eine Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Apparatur ein, wird die Stahlmembran zwischen den beiden Kondensatorplatten aus der Mitte ausgelenkt. Dadurch ändern sich die Kapazitäten der „beiden“ Kondensatoren. Diese Auslenkung bzw. die damit verbundene Änderung der Kapazitäten ist ein Maß für die Druckdifferenz. Die Kapazitätsänderung wird mit Hilfe einer Messelektronik ausgewertet und als Gleichspannungssignal ausgegeben. Ein funktionierender Membrankondensator zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und ein lineares Verhalten aus, d.h. das Gleichspannungssignal ändert sich linear zur Volumenänderung der variablen Seite.

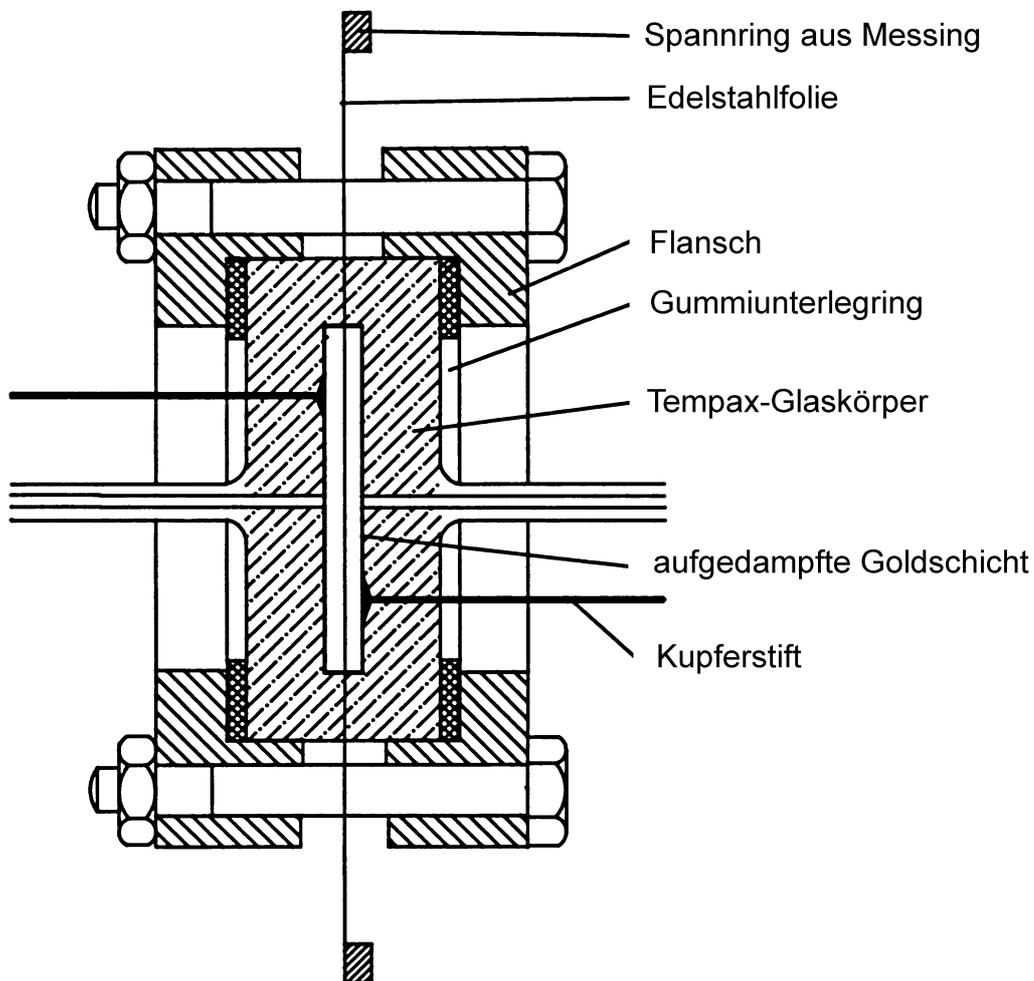


Abbildung 3.4: Schnitt durch den Membrankondensator

### 3.4 Die Messelektronik

Der Membrankondensator mit seinen zwei Kapazitäten (ca. 50 – 100 pF) bildet zusammen mit zwei 100 pF Kondensatoren als induktive Widerstände eine Wheatstone'sche Brücke. Die beiden Kapazitäten des Membrankondensators sollten sich nur um wenige Pikofarad unterscheiden, um ein Abgleichen der Brücke zu erleichtern. Die Membran des Kondensators wird geerdet.

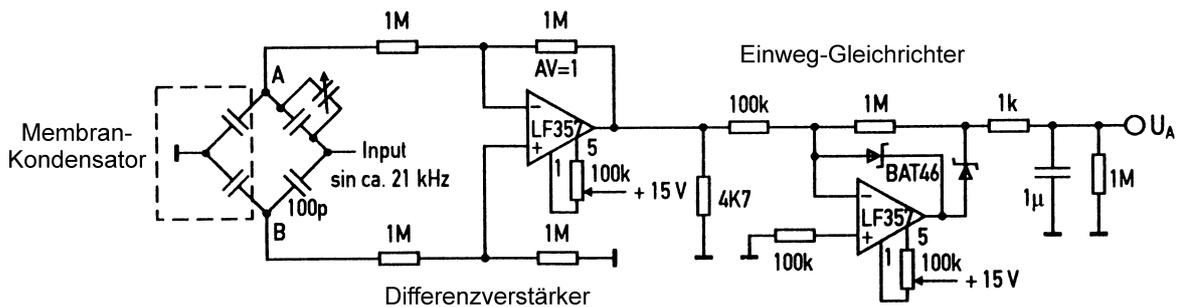


Abbildung 3.5: Wheatstone'sche Brücke und Verstärkerschaltung

Die Schaltung wird mit einer Gleichspannung von  $\pm 15$  V versorgt. Die für die Wheatstone'sche Brücke notwendige Wechselspannung (ca. 21,3 kHz) wird mittels eines Wien-Oszillator zur Verfügung gestellt.

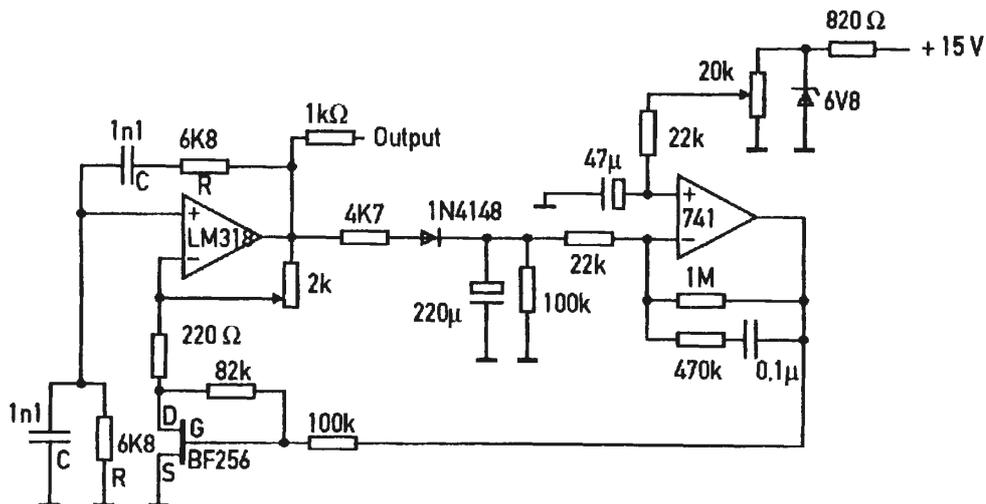


Abbildung 3.6: Wien-Oszillator

Die gemessene Spannung an den Platten des Kondensators wird gleichgerichtet, verstärkt und mit einem Spannungsmessgerät (Kondensatoranzeige) ausgegeben.

Bei der RT-Apparatur wird das Messsignal gleichzeitig auch an eine A/D-Wandlerkarte des Steuercomputers übertragen.

## 4 Durchführung der Messungen

### 4.1 HT-Apparatur

Zu Beginn einer Messung werden die evakuierten Vorratskolben mit den Messgasen bzw. dem Referenzgas gefüllt. Um Verunreinigungen aus den Leitungen oder den Gasen selbst auszuschließen, werden die Gase vor dem Befüllen gereinigt.

Als Referenzgas wurde in dieser Arbeit ausschließlich Stickstoff verwendet. Dieses wird langsam durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle in jeweils einen Kolben auf jeder Seite bis auf Atmosphärendruck eingefüllt. Kondensierbare Anteile werden so abgetrennt. Nach dem Befüllen der beiden Kolben mit Stickstoff wird der Vorratsteil wieder evakuiert.

Die Messgase, deren Gefrierpunkt höher ist als der von flüssigem Stickstoff, werden ausgefroren. Das überstehende Gas wird abgepumpt und die Temperatur durch Herunterfahren des Dewars langsam erhöht. Das erste Drittel der flüssigen Gase wird nach dem Auftauen verworfen. Danach werden die Vorratskolben auf jeder Seite mit dem Messgas auf Atmosphärendruck gefüllt. Auf jeder Seite befindet sich nun je ein Kolben mit Stickstoff und Messgas.

Während des gesamten Befüllungsvorgangs ist der Messteil vom Vorratsteil abgetrennt. Die Gase der letzten Messung werden im Messteil belassen, um Messeffekte zu vermeiden, die nach einer sehr langen Evakuierungszeit beobachtet wurden. Der Enddruck der letzten Messung muss durch Füllen des Vorratsteils mit Stickstoff wieder hergestellt werden. Danach erst werden die Hähne, die den Messteil abtrennen, geöffnet. Dies ist notwendig, damit die Membran des Kondensators nicht durch plötzliche hohe Druckdifferenzen beschädigt wird.

Zur Vorbereitung der Messung wird nun die gesamte Apparatur mindestens zwei, aber nicht länger als vier Stunden evakuiert. Vor dem Evakuieren muss man sich vergewissern, dass das Niveau des Quecksilbervolumenometers so niedrig eingestellt ist, dass das Quecksilber nicht in die Zuleitungen oder in die Messkolben gesaugt werden kann. Sollte das Quecksilber bis zum Membrankondensator vordringen, muss dieser ausgetauscht werden. Für die Messung muss die Kühlfalle nicht evakuiert werden. Sie wird durch einen Hahn von der Apparatur abgetrennt.

Nachdem die Messkolben evakuiert sind, werden die beiden Seiten der Apparatur durch Schließen des Mittelhahns (HM) (Abbildung 3.1) getrennt. Nun werden die Hähne der Vorratskolben vorsichtig gleichzeitig geöffnet. Im Idealfall strömen die Gase so aus den Vorratskolben, dass sich keine nennenswerte Druckdifferenz bildet. Die Druckverhältnisse werden während des Befüllens ständig mit Hilfe des Quecksilberdifferenzmanometers und des Membrankondensators überwacht. Nach Erreichen des gewünschten Einfülldruckes sollte die Druckdifferenz zwischen beiden Seiten so gering sein, dass der Nullpunkt durch eine geringe Änderung des Volumenometers grob eingestellt werden kann. Ein Druckaus-

gleich zwischen den beiden Seiten zur Bestimmung des Nullpunktes ist erst direkt vor der Messung nötig.

Die Gase werden mindestens eine Stunde vor der Messung auf die gewünschte Starttemperatur gebracht. Zur optimalen Temperierung der Messgase kann die Befüllung schon am Vorabend der Messung durchgeführt werden. Am Morgen des Messtages muss dann die Starttemperatur nur noch geringfügig korrigiert werden. In den meisten Fällen ist eine Korrektur nicht notwendig, da der PTR-Regler der Fa. LAUDA die Temperatur auf 0,01 °C auch über Nacht konstant hält.

Zu Beginn der Messung wird durch Öffnen des Mittelhahns (HM) der Nullpunkt des Kondensators, also die Druckgleichheit beider Seiten, festgestellt und notiert. Der Nullpunkt wird ca. 10 - 20 Sekunden beobachtet. Danach wird der Messteil vom Befüllungsteil abgetrennt.

Zur Ermittlung des Startwertes am Volumenometer wird eine Messreihe Volumenometer - Kondensatoranzeige aufgenommen. Dabei wird das Volumenometer auf ganze Millimeter eingestellt und die Kondensatoranzeige notiert. Mit dieser Messgeraden wird später der Startwert mit dem Nullpunkt auf 0,1 mm genau extrapoliert.

Danach wird mit dem Aufheizen des Temperaturbades begonnen. Zuvor wird die Kühlung im Temperaturbad abgestellt. Der Aufheizvorgang bis zum Erreichen der Messtemperatur dauert ca. eine Stunde. Während des Aufheizens muss das Volumenometer nachgeführt werden, damit die Membran des Kondensators nicht unnötig belastet wird. Bei den Messungen bis 190 °C muss zudem noch der Ölstand durch Senken des Ölausgleichsbehälters korrigiert werden, da sonst das Temperaturbad überlaufen würde.

Nachdem die Messtemperatur erreicht ist, wird das Temperaturbad noch mindestens eine Stunde thermostatisiert. Die optimale Thermostatisierung wird durch eine konstante Kondensatorspannung angezeigt. Ist dieser Zustand erreicht, wird um den bei der Starttemperatur gemessenen Nullpunkt herum wiederum eine Messgerade Kondensatorspannung - Volumenometer aufgenommen. Danach wird der Nullpunkt der Apparatur bei der Messtemperatur durch Druckausgleich bestimmt. Zu diesem Zweck wird der Druck im Vorratsteil dem im Messteil angepasst und die Abtrennhähne zum Vorratsteil und der Mittelhahn (HM) geöffnet. Mit diesem Nullpunkt und der zuvor aufgenommenen Messgeraden kann der Endwert des Volumenometers genau extrapoliert werden. Dies ist notwendig, da es sich gezeigt hat, dass der Nullpunkt je nach Messgas mehr oder weniger druckabhängig ist.

Mit den erhaltenen Messgrößen - Start- und Endwert des Volumenometers, Start- und Endtemperatur und Einfülldruck - wird die Messung ausgewertet.

## 4.2 RT-Apparatur

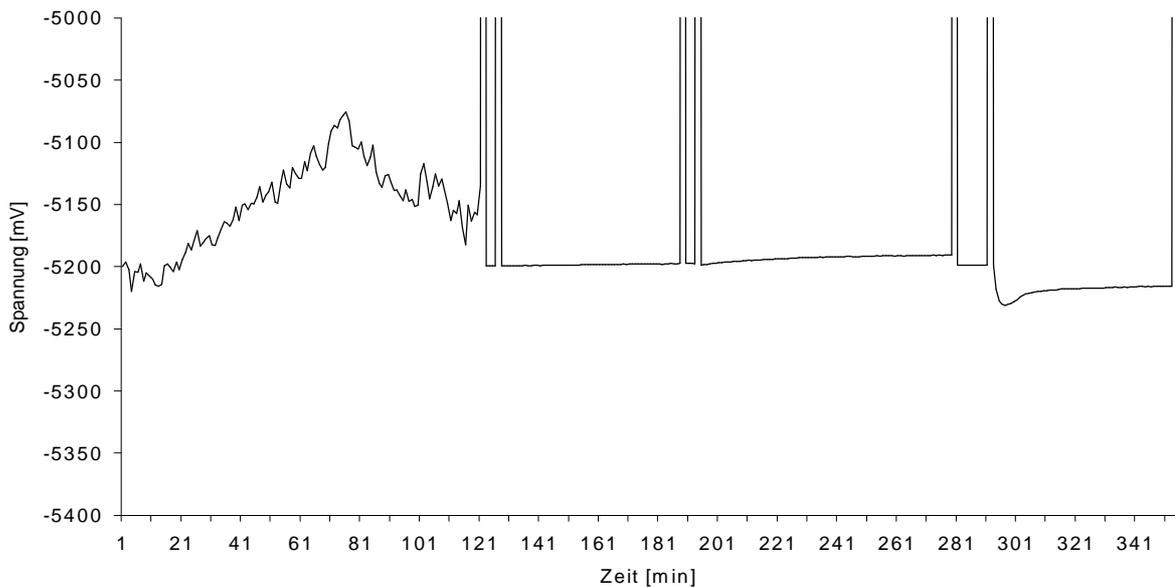
Die RT-Apparatur (Abbildung 3.3) wurde von H.J. Schmidt (vgl. Schmidt 1997) so umgebaut, dass alle für eine Messung notwendigen Manipulationen vollautomatisch durchgeführt werden können. Die Anzahl der Messungen ist nur durch den Gasdruck in den Vorratskolben limitiert. Je geringer der Enddruck in den Messkolben nach der Expansion ist, desto unempfindlicher ist die Anzeige des Membrankondensators gegenüber einer Volumenänderung. Damit ein möglichst großer Druck gewährleistet ist, werden die Vorratskolben mit einem leichten Überdruck befüllt. Eine Füllung der Vorratskolben ermöglicht drei Messungen.

Vor dem Füllen wird der Messteil vom Vorratsteil (H3, H4) abgetrennt, um eine Belastung der Membran durch Druckschwankungen zu vermeiden. Das Füllen der Vorratskolben wird wie bei der HT-Apparatur manuell (H15, H16) durchgeführt. Auch das Reinigen der Gase wird wie beschrieben durchgeführt. Alle Hähne werden mit Klammern gesichert, da die Vorratskolben mit Überdruck gefüllt werden.

Nach dem Befüllen der Vorratskolben wird die Apparatur für den Betrieb vorbereitet. Die gesamte Apparatur wird mindestens eine Stunde mit der Öldiffusionspumpe evakuiert. Die Kühlfalle wird zuvor abgetrennt (H8). Alle Überdruckklammern werden entfernt und die Nadelventile, die den Magnetventilen (H14, H6 und H7) vor- und nachgeschaltet sind, werden voreingestellt. Die Stellung der Expansionshähne (H1, H2) und der Abtrennhähne (H3, H4) wird nochmals kontrolliert. Danach wird das Messprogramm gestartet.

Zuerst werden die Druckverhältnisse in den Vorratskolben abgefragt. Das Programm berechnet daraus die möglichen Einfülldrücke für die Messungen. Zum Füllen des Messsystems schließt das Programm den Mittelhahn (H5), trennt die Diffusionspumpe ab (H12) und öffnet die Magnetventile (H6, H7) zu den Vorratskolben. Der Gasfluss aus den Vorratskolben wird auf der konstanten Seite mit einem Nadelventil manuell voreingestellt. Auf der variablen Seite regelt ein Schrittmotor die Stellung des Nadelventils. Durch die schnelle Reaktionszeit der Schrittmotorsteuerung können auftretende Druckdifferenzen während des Einfüllens sehr klein gehalten werden. Dies schont die Membran des Kondensators. Treten dennoch größere Schwankungen auf, unterbricht das Programm den Vorgang, öffnet den Mittelhahn (H5) und schließt die Magnetventile (H6, H7). Der Rechner wartet dann auf weitere Befehle. Wenn der Einfülldruck ohne Probleme erreicht wird, schließen sich die beiden Magnetventile (H6, H7) und der Mittelhahn (H5) wird kurzzeitig geöffnet.

Sobald der Befüllungsvorgang abgeschlossen ist und sich die Gase in der Apparatur befinden, wird die Spannung des Membrankondensators im Minutenabstand protokolliert. Mit dem daraus erstellten Spannungsverlaufdiagramm (Abbildung 4.1) lässt sich der gesamte Ablauf der Messung beschreiben.



**Abbildung 4.1: Spannungsverlauf während des gesamten Messvorgangs**

Nach dem Befüllen des Messsystems werden die Gase zwei Stunden lang temperiert. Während dieser Zeit ist das Messsystem noch mit dem Vorratsteil verbunden, so dass jede Temperaturschwankung, die sich auf den Vorratsteil auswirkt, zu Schwankungen des Druckes und somit auch der Kondensatoranzeige führt. Nach dieser Zeit wird der Mittelhahn (H5) kurz geöffnet und so ein Druckausgleich herbeigeführt. Danach werden die beiden Expansionshähne (H1, H2) geschlossen und die beiden vorderen Kolben (V1, V4) zuerst mit der Drehschieberpumpe und anschließend mit der Öldiffusionspumpe eine Stunde lang evakuiert. Der erreichte Enddruck liegt unter  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar.

Die vorderen Hähne (H3, H4) werden geschlossen. Danach wird die Expansion eingeleitet. Die Steuerung sucht den Öffnungspunkt, d.h. die Position, bei der die Hähne gerade durchlässig werden. Je nach Druckdifferenz werden die Hähne weiter geöffnet, bis keine relevante Druckdifferenz mehr auftritt und der Expansionsvorgang abgeschlossen ist. Durch die elektronische Steuerung der Expansion wird eine Belastung des Kondensators verhindert (vgl. Schmidt 1992).

Nach der Expansion wird mit Hilfe der Mikrometerschraube der Nullpunkt nachkorrigiert und der Messteil 90 Minuten temperiert. Im Spannungsverlauf zeigt sich eine leichte Veränderung, bis beide Seiten sich wieder auf Raumtemperatur eingestellt haben. Die Mikrometerschraube wird anschließend wieder nachgeführt und eine Regressionsgerade, ähnlich wie bei der HT-Apparatur, aufgenommen. Um den Nullpunkt nach der Messung zu bestimmen, wird der Druck im Vorratsteil dem im Messteil angepasst und die Abtrennhähne (H3, H4) geöffnet. Mit diesem neuen Nullpunkt berechnet der PC den korrigierten Mikrometerwert. Alle Daten werden vom PC auf Diskette abgespeichert und anschließend mit *MS Excel* ausgewertet. Das Steuerprogramm und die elektrischen Schaltungen werden in der Dissertation von H.J. Schmidt (vgl. Schmidt 1997) genau beschrieben.

### 4.3 Herstellen einer Mischung

Zur Messung von Mischungs virialkoeffizienten müssen zuerst die Gasmischungen in den Vorratskolben hergestellt werden. Zu diesem Zweck wird das gereinigte Gas 1 der Mischung in den evakuierten Vorratskolben eingefüllt. Der Druck  $p_1$  des ersten Gases wird notiert und der Vorratskolben geschlossen. Nun wird das gereinigte Gas 2 eingeleitet. Der Hahn des Vorratskolbens wird erst geöffnet, wenn der Druck über dem Druck von Gas 1 liegt. Dabei wird der Hahn nur so wenig geöffnet, dass der Druck in den Zuleitungen immer etwas größer ist als der Druck im Vorratskolben. Die Mischung in den Vorratskolben wird mindestens 12 Stunden vor der Messung hergestellt, um eine optimale Durchmischung der Gase zu gewährleisten.

## 4.4 Die Gase

### 4.4.1 Referenzgas

Als Referenzgas für alle Messungen diente Stickstoff (Reinheit 5.0) der Fa. MESSER GRIESHEIM GmbH. Der Virialkoeffizient von Stickstoff ist für alle Messtemperaturen dieser Arbeit gut bekannt (Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1: Virialkoeffizienten Stickstoff**

Temperatur [K]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-5,0
353,15	4,2
463,15	14,5

### 4.4.2 Die Messgase

Methan, Tetrafluormethan und Trifluormethan wurden von der Fa. MESSER GRIESHEIM GmbH bezogen. Der Bezug von Difluormethan und Fluormethan bereitete einige Mühe. Die Gase konnten aber schließlich von der Fa. ABCR GmbH & Co. KG geliefert werden. Die Reinheiten der Gase und einige physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

### 4.4.3 Benennung der FKW

Mit Fluor und/oder Chlor halogenierte Methane und Ethane werden als FKW (Fluorkohlenwasserstoffe bzw. FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) bezeichnet. Oftmals findet man auch die Abkürzungen F für „Frigen“ bzw. „Freon“ oder R für „Refrigerants“ (Kältemittel).

Diesen Abkürzungen folgt eine zwei- oder dreistellige Zahl, aus der man die Zusammensetzung der Verbindungen ableiten kann.

Folgende Regeln gelten für diese Ziffernotation:

- Die drittletzte Ziffer plus 1 gibt die Anzahl der C-Atome an. Wenn diese Zahl null ist, wird sie weggelassen.
- Die vorletzte Ziffer minus 1 ergibt die Anzahl der Wasserstoffatome.
- Die letzte Ziffer entspricht der Anzahl der Fluoratome.
- Die Anzahl der Chloratome ergibt sich aus der Differenz der maximal möglichen Substituenten und der Summe der Fluor- und Wasserstoffatome.

Die Bezeichnungen der FKW, die aus diesen Regeln folgen, sind auch in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Physikalische Daten der Messgase

Gasart	<b>Methan<sup>1</sup></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	
Reinheit	99,995 %		
Molare Masse	16,043 kg/kmol		
	Temperatur [°C]	Volumen [l/kg]	Druck [kPa]
Kritischer Punkt	-82,5	6,181	4638
Siedepunkt	-161,5		101,325
Schmelzpunkt	-181,2		101,325
Gasart	<b>Tetrafluormethan<sup>1</sup></b>	<b>CF<sub>4</sub></b>	<b>FKW 14</b>
Reinheit	UHP		
Molare Masse	88,01 kg/kmol		
	Temperatur [°C]	Volumen[l/kg]	Druck [kPa]
Kritischer Punkt	-45,7	1,598	3741
Siedepunkt	-127,9		101,325
Schmelzpunkt	-184,9		101,325
Gasart	<b>Trifluormethan<sup>1</sup></b>	<b>CHF<sub>3</sub></b>	<b>FKW 23</b>
Reinheit	98 %		
Molare Masse	70,014 kg/kmol		
	Temperatur [°C]	Volumen[l/kg]	Druck [kPa]
Kritischer Punkt	25,6	1,942	4833
Siedepunkt	-82,1		101,325
Schmelzpunkt	-155,0		101,325
Gasart	<b>Difluormethan<sup>1</sup></b>	<b>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b>	<b>FKW 32</b>
Reinheit	99,90 %		
Molare Masse	52,02 kg/kmol		
	Temperatur [°C]	Volumen[l/kg]	Druck [kPa]
Kritischer Punkt	78,4	2,326	5830
Siedepunkt	-51,8		101,325
Schmelzpunkt	-136,0		101,325
Gasart	<b>Fluormethan<sup>2</sup></b>	<b>CH<sub>3</sub>F</b>	<b>FKW 41</b>
Reinheit	99 %		
Molare Masse	34,03 kg/kmol		
	Temperatur [°C]	Volumen[l/kg]	Druck [kPa]
Kritischer Punkt	44,7	1,13	5880
Siedepunkt	-78,4		101,325
Schmelzpunkt	-141,9		101,325

<sup>1</sup> (vgl. ASHRAE 2001)<sup>2</sup> (vgl. Weber 1990)

## 5 Auswertung

### 5.1 Hochtemperaturapparatur

Zur mathematischen Beschreibung werden die Messgrößen der Apparatur und der Gase entsprechend den unterschiedlichen Bedingungen bezeichnet.

- Messgrößen der variablen Seite der Apparatur erhalten den Index  $v$ , die der konstanten Seite entsprechend den Index  $k$ .
- Messgrößen bei Raumtemperatur (296,15 K) erhalten den Index 0, bei der Starttemperatur  $s$ , bei der Messtemperatur keinen Index.
- Molzahlen für die komplette Stoffmenge auf einer Seite werden durch  $N$ , die in den Zuleitungen mit  $n$  bezeichnet.
- Volumina der Messzellen werden mit  $V$ , die der Zuleitungen durch  $v$  beschrieben.

Zu Beginn der Messung herrscht zwischen beiden Seiten Druckgleichheit  $p_0$ . Die Starttemperatur im Heizbad wird mit  $T_s$  bezeichnet. Somit ergeben sich vier Zustandsgleichungen für die verschiedenen Volumina der Apparatur.

Im Messkolben der konstanten Seite

$$p_0 V_k = (N_k - n_{0k})(RT_s + p_0 B_{sk}) \quad (5.1)$$

In der Zuleitung der konstanten Seite

$$p_0 v_k = n_{0k} (RT_0 + p_0 B_{0k}) \quad (5.2)$$

Im Messkolben der variablen Seite

$$p_0 V_v = (N_v - n_{0v})(RT_s + p_0 B_{sv}) \quad (5.3)$$

In der Zuleitung der variablen Seite

$$p_0 v_v = n_{0v} (RT_0 + p_0 B_{0v}) \quad (5.4)$$

Die Temperatur im Heizbad wird nun von  $T_s$  auf  $T$  erhöht. In beiden Messkolben kommt es zu einer Druckerhöhung. Da sich der Druck in beiden Seiten aufgrund der unterschiedlichen Virialkoeffizienten unterscheidet, wird mittels des Zusatzvolumens  $\Delta v$  wieder Druckgleichheit hergestellt. Durch die Druckerhöhung in den Messkolben kommt es zu einer Erhöhung der Stoffmenge in den Zuleitungen von  $n_{0k}$  auf  $n_k$ , bzw.  $n_{0v}$  auf  $n_v$ . Die Gesamtstoffmenge  $N$  ändert sich nicht.

Die Zustandsgleichungen nach dem Aufheizen und Druckausgleich lauten:

$$pV_k = (N_k - n_k)(RT + pB_k) \quad (5.5)$$

$$pv_k = n_k(RT_0 + pB_{0k}) \quad (5.6)$$

$$pV_v = (N_v - n_v)(RT + pB_v) \quad (5.7)$$

$$p(v_v + \Delta v) = n_v(RT_0 + pB_{0v}) \quad (5.8)$$

Wenn das Messgas sich auf der konstanten Seite befindet, erhält man aus Gleichung (5.5) für den Virialkoeffizienten:

$$B_k = \frac{V_k}{N_k - n_k} - \frac{RT}{p} \quad (5.9)$$

Befindet sich das Messgas auf der variablen Seite, so ergibt sich aus Gleichung (5.7):

$$B_v = \frac{V_v}{N_v - n_v} - \frac{RT}{p} \quad (5.10)$$

Für die Berechnung des Virialkoeffizienten eines Messgases auf der konstanten Seite fehlen noch die Größen  $N$ ,  $n$  und  $p$ .

Aus den Gleichungen (5.1) und (5.2) kann  $N$  bestimmt werden:

$$N_k = \frac{p_0 V_k}{RT_S + p_0 B_{Sk}} + n_{0k} \quad (5.11)$$

mit

$$n_{0k} = \frac{p_0 V_k}{RT_0 + p_0 B_{0k}} \quad (5.12)$$

aus Gleichung (5.2) erhält man für die Stoffmenge:

$$N_k = \frac{p_0 V_k}{RT_S + p_0 B_{Sk}} + \frac{p_0 V_k}{RT_0 + p_0 B_{0k}} \quad (5.13)$$

Die Stoffmenge in den Zuleitungen erhält man aus Gleichung (5.6):

$$n_k = \frac{pV_k}{RT_0 + pB_{0k}} \quad (5.14)$$

Zur Berechnung des Virialkoeffizienten des Gases auf der konstanten Seite fehlt noch der Druck, der bei der Messtemperatur herrscht. Dieser wird über das Gleichungssystem des Referenzgases auf der variablen Seite bestimmt. Durch Addition der Gleichungen (5.7) mit (5.8) und Einsetzen von  $n_v$  aus Gleichung (5.8) ergibt sich für  $p$  nach dem Umformen:

$$p = \frac{N_v (RT + pB_v)(RT_0 + pB_{0v})}{V_v (RT_0 + pB_{0v}) + (v_v + \Delta v)(RT + pB_v)} \quad (5.15)$$

Die Gleichung enthält auf der rechten Seite noch Terme, die von  $p$  abhängig sind. Sie lässt sich aber nicht weiter auflösen. Deshalb wird hier ein Iterationsverfahren angewendet. Im ersten Schritt werden alle Terme mit  $B$  vernachlässigt:

$$p_i = \frac{N_v RT}{V_v + (v_v + \Delta v) \frac{T}{T_0}} \quad (5.16)$$

Das errechnete  $p_i$  wird in die Gleichung (5.15) auf der rechten Seite für  $p$  eingesetzt. Das Ergebnis wird wiederum in die rechte Seite eingesetzt. Nach fünf Iterationen stimmt das Ergebnis mit dem vorherigen bis auf die zwölfte Stelle nach dem Komma überein. Die Iteration kann abgebrochen werden.

Zur Berechnung der Virialkoeffizienten fehlen nur noch die Zuleitungsvolumina  $v_v$  und  $v_k$ . Sie sind nicht aus einer direkten Messung erhältlich. Es genügt aber, das Verhältnis beider Größen zueinander zu bestimmen (vgl. Schramm 1969). Dies geschieht mit einer Eichmessung, die im nachfolgenden Kapitel 5.2 beschrieben wird.

## 5.2 Eichwert der HT-Apparatur

Für die Eichmessung wird ein Gas, dessen Virialkoeffizienten gut bekannt und dem Betrag nach klein sind, in beide Seiten der Apparatur gefüllt. In dieser Arbeit wurde für die Eichmessungen Stickstoff verwendet. Es wird eine normale Messung, wie sie in Kapitel 4.1 beschrieben ist, durchgeführt. Das Zuleitungsvolumen der konstanten Seite wird abgeschätzt und mit den Messergebnissen wird das Zuleitungsvolumen der variablen Seite berechnet. Auf die Berücksichtigung der Virialkoeffizienten kann verzichtet werden.

Beim Start der Eichmessung herrschen folgende Bedingungen:

$$p_0 V_k = (N_k - n_{0k}) RT_s \quad (5.17)$$

$$p_0 v_k = n_{0k} RT_0 \quad (5.18)$$

$$p_0 V_v = (N_v - n_{0v}) RT_s \quad (5.19)$$

$$p_0 v_v = n_{0v} RT_0 \quad (5.20)$$

Die Temperatur in den Messzellen wird von  $T_s$  auf  $T$  erhöht. Die Zuleitungen werden weiterhin auf Raumtemperatur  $T_0$  gehalten. Der Druck im gesamten Messsystem steigt auf  $p$ . Dadurch steigen die Molzahlen in den Zuleitungen.

$$p V_k = (N_k - n_k) RT \quad (5.21)$$

$$p v_k = n_k RT_0 \quad (5.22)$$

$$p V_v = (N_v - n_v) RT \quad (5.23)$$

$$p (v_v + \Delta v) = n_v RT_0 \quad (5.24)$$

Die Gleichungen (5.21) und (5.22) werden addiert und zu Gleichung (5.25) umgeformt:

$$p = \frac{(N_k RT + n_k R(T_0 - T))}{(V_k + v_k)} \quad (5.25)$$

Die Zustandsgleichungen der variablen Seite (5.23) und (5.24) werden ebenso addiert. Nach dem Einsetzen von Gleichung (5.25) für  $p$  erhält man folgende Gleichung:

$$V_v + v_v + \Delta v = \frac{1 + (n_v/N_v \cdot (T_0 - T)/T)}{1 + (n_k/N_k \cdot (T_0 - T)/T)} \cdot N_v/N_k \cdot (V_k + v_k) \quad (5.26)$$

Aus der Addition der Gleichungen (5.17) und (5.18):

$$p_0 (V_k + v_k) = N_k R T_s \cdot \left(1 + (n_{0k}/N_k \cdot (T_0 - T_s)/N T_s)\right) \quad (5.27)$$

sowie (5.19) und (5.20):

$$p_0 (V_v + v_v) = N_v R T_s \cdot \left(1 + (n_{0v}/N_v \cdot (T_0 - T_s)/N_v T_s)\right) \quad (5.28)$$

und der Division der beiden erhaltenen Gleichungen erhält man nach dem Umformen den Quotienten  $N_v/N_k$ :

$$\frac{N_v}{N_k} = \frac{(V_v + v_v)}{(V_k + v_k)} \cdot \frac{\left(1 + (n_{0k}/N_k \cdot (T_0 - T_s)/N_k T_s)\right)}{\left(1 + (n_{0v}/N_v \cdot (T_0 - T_s)/N_v T_s)\right)} \quad (5.29)$$

Die noch unbekanntenen Quotienten  $n_{0k}/N_k$  und  $n_{0v}/N_v$  werden aus den Quotienten der Gleichungen (5.17) und (5.18) sowie (5.19) und (5.20) gebildet:

$$\frac{n_{0k}}{N_k} = \frac{v_k T_s}{(V_k T_0 + v_k T_s)} \quad (5.30)$$

$$\frac{n_{0v}}{N_v} = \frac{v_v T_s}{(V_v T_0 + v_v T_s)} \quad (5.31)$$

Für  $N_v/N_k$  ergibt sich dann:

$$\frac{N_v}{N_k} = \frac{(V_v + v_v)}{(V_k + v_k)} \cdot \frac{\left(1 + \frac{v_k (T_0 - T_s)}{V_k T_0 + v_k T_s}\right)}{\left(1 + \frac{v_v (T_0 - T_s)}{V_v T_0 + v_v T_s}\right)} \quad (5.32)$$

Es fehlen noch die Quotienten  $n_k/N_k$  und  $n_v/N_v$  aus Gleichung (5.26). Diese können durch Division der Gleichung (5.22) und (5.23) sowie (5.24) und (5.25) erhalten werden:

$$\frac{n_k}{N_k} = \frac{v_k T}{(V_k T_s + v_k T)} \quad (5.33)$$

$$\frac{n_v}{N_v} = \frac{(v_v + \Delta v) T}{(V_v T_s + (v_v + \Delta v) T)} \quad (5.34)$$

Durch Einsetzen der drei Quotienten aus den Gleichungen (5.32), (5.33) und (5.34) in die Gleichung (5.26) und Umformung erhält man das Zuleitungsvolumen der variablen Seite:

$$v_v = \frac{V_v (T_0^2 V_k + T_0 T_s v_k) + \Delta v (T T_0 V_k + T T_s v_k) - V_v (V_k T_0^2 + v_k T T_0)}{V_k T_0 T_s - V_k T T_0} \quad (5.35)$$

Dieses Zuleitungsvolumen beinhaltet das Volumen der Kondensatorhalbseite und der Zuleitungen der variablen Seite bis zur Quecksilberoberfläche des Volumenometers. Da dieses Volumen von der Starthöhe des Volumenometers abhängt, wird als Bezugsgröße eine Marke, die Höhe „1000“, am oberen Ende des Volumenometers eingeführt. Man erhält somit das Eichvolumen  $v_{1000}$  :

$$v_{1000} = v_v \frac{1000 - h_0}{10} F \quad (5.36)$$

### 5.3 Raumtemperaturapparatur

Die Bezeichnung der einzelnen Größen entspricht denen der HT-Apparatur. Alle Größen der konstanten Seite werden mit  $k$  gekennzeichnet, die der variablen Seite mit  $v$ .  $p_0$  ist der Druck vor der Expansion,  $p_1$  der Druck nach der Expansion. Die Volumina der Messkolben werden entsprechend der Abbildung 3.3 bezeichnet.  $V^*$  ist das Eichvolumen und beinhaltet den Messkolben  $V_3$ .  $h_1$  beschreibt die Anfangshöhe der Mikrometerschraube,  $h_2$  die Endhöhe. Vor der Expansion befinden sich die Gase in den hinteren Kolben  $V_2$  und  $V_3$  des Messsystems. Es gelten die folgenden Zustandsgleichungen für die konstante und die variable Seite:

$$p_0 V_2 = n_k RT + B_k n_k p_0 \quad (5.37)$$

$$p_0 (V^* + h_1 F) = n_v RT + B_v n_v p_0 \quad (5.38)$$

Nach der Expansion:

$$p_1 (V_1 + V_2) = n_k RT + B_k n_k p_1 \quad (5.39)$$

$$p_1 ((V^* + h_2 F) + V_4) = n_v RT + B_v n_v p_1 \quad (5.40)$$

Die Auflösung der Gleichung richtet sich nun danach, auf welcher Seite sich das Messgas befindet.

Ist das Messgas auf der konstanten Seite, gilt:

$$p_1 = \frac{RT p_0}{\frac{(RT + p_0 B_v)(V^* + V_4 + h_2 F)}{(V^* + h_1 F)} - p_0 B_v} \quad (5.41)$$

Daraus folgt für den Virialkoeffizienten des Messgases auf der konstanten Seite:

$$B_k = \frac{RT}{p_0 V_1} \left( \frac{p_0 V_2}{p_1} - V_2 - V_1 \right) \quad (5.42)$$

Ist das Messgas auf der variablen Seite, gilt:

$$p_1 = \frac{RT p_0 V_2}{RT V_1 + p_0 B_k V_1 + RT V_2} \quad (5.43)$$

Für dessen Virialkoeffizienten erhält man:

$$B_v = RT \left( \frac{p_0 (V^* + h_1 F) - p_1 (V^* + V_4 + h_2 F)}{p_1 p_0 (V_4 + (h_2 - h_1) F)} \right) \quad (5.44)$$

## 5.4 Eichwert der RT-Apparatur

Wie bei der HT-Apparatur lassen sich die Volumina der Apparatur nur begrenzt bestimmen. Das Volumen der Zuleitungen kann nur abgeschätzt werden. Die Volumina  $V_1, V_2$  und  $V_4$  sind durch Auswiegen bekannt (vgl. Schmidt 1997). Das Volumen  $V_3$  wird so festgelegt, dass die Volumenverhältnisse auf beiden Seiten gleich sind.

Da bei der Eichmessung in beide Seiten der Apparatur das gleiche Gas eingefüllt wird, können die Virialkoeffizienten des Gases vernachlässigt werden. Es gilt dann das ideale Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (5.45)$$

Für gleiche Volumenverhältnisse links und rechts gilt:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{p_2 (V_1 + V_2)} = \frac{p_1 (V^* + h_1 \cdot F)}{p_2 (V^* + V_4 + h_2 \cdot F)} \quad (5.46)$$

Durch Umformen erhält man für das Eichvolumen  $V^*$ :

$$V^* = (V_4 + (h_2 - h_1) F) \frac{V_2}{V_1} \quad (5.47)$$

$F$  ist die Querschnittsfläche des Mikrometerschraubenstempels.

Das eigentliche Eichvolumen  $V^*$  schließt den Hubraum der Mikrometerschraube nicht mehr ein. Es beinhaltet den Kolben  $V_3$ , die Zuleitungen zum Kondensator und zur Mikrometerschraube. Auch das Eigenvolumen des Kondensators wird darin berücksichtigt.

## 5.5 Mischungen

Der Mischvirialkoeffizient  $B_{12}$  ist unabhängig vom Molenbruch. Er wird aus den experimentell zugänglichen molenbruchabhängigen Virialkoeffizienten der Mischung  $B_m$ , den Virialkoeffizienten der reinen Gase  $B_1$  und  $B_2$  und den Molenbrüchen  $\chi$  berechnet:

$$B_{12} = \frac{B_m - \chi_1^2 B_1 - \chi_2^2 B_2}{2\chi_1 \chi_2} \quad (5.48)$$

## 5.6 Korrekturen

An den zur Berechnung der Virialkoeffizienten verwendeten Parametern müssen teilweise Korrekturen vorgenommen werden.

### 5.6.1 Korrektur des Absolutdrucks

Der Fülldruck eines Gases wird zu Beginn einer Messung an einem Quecksilbermanometer  $p_0^*$  abgelesen. Da die Einheit Torr als 1 mm Quecksilber bei 0 °C definiert ist, muss der abgelesene Wert um die thermische Ausdehnung bei 23 °C korrigiert werden. Eine weitere Korrektur ergibt sich aus der Abweichung der Gravitation durch die geographische Lage Heidelbergs.

Temperaturkorrektur (23 °C):	0,9958 $p_0^*$
Geografische Korrektur (50 °n.B.):	1,0004 $p_0^*$
Höhenkorrektur (100 m üNN):	0,9999 $p_0^*$
Daraus ergibt sich eine Gesamtkorrektur:	$p_0 = 9,9960 p_0^*$

### 5.6.2 Verschiebung des Nullpunkts

Der Nullpunkt der Kondensatoranzeige ist die Spannung, die angezeigt wird, wenn zwischen beiden Seiten der Apparatur Druckgleichheit herrscht. Schon in früheren Arbeiten (vgl. Hauck 1991) hat sich gezeigt, dass der Nullpunkt abhängig vom Fülldruck und der Polarität der untersuchten Gase ist. In allen Fällen konnte eine lineare Abhängigkeit des Nullpunktes vom Druck beobachtet werden.

Um dies zu berücksichtigen, wurden früher vor jeder Messreihe die Nullpunktsverschiebungen jeder Kombination von Mess- und Referenzgas bei jedem Molenbruch ermittelt. Beim Erreichen der Endtemperatur wurde dann auf diesen ermittelten korrigierten Nullpunkt eingestellt.

Bei den ersten Eichmessungen für diese Arbeit wurde zusätzlich eine reine Temperaturabhängigkeit des Nullpunktes festgestellt. Diese Verschiebungen entstanden durch eine unzureichende thermische Abschirmung des Membrankondensators und der Messelektronik. Durch zusätzliche Isolierungen und eine passgenaue Abdeckung der doppelwandigen Blechwanne aus PU-Schaum konnte dieser Effekt vermindert werden.

Jede Lageänderung des Kondensators und Bewegung der Zuleitungen führt zu einer Änderung der Spannungsanzeige. Deshalb sind Nullpunktsverschiebungen durch

mechanische Einwirkung auf die Halterung des Membrankondensators und Befestigung der Zuleitungen durch thermische Ausdehnung der Konstruktionsschienen plausibel.

Um diese äußeren Einflüsse zu berücksichtigen, wird eine andere Korrektur der Nullpunktverschiebung durchgeführt. Der „wahre“ Nullpunkt der Apparatur kann nur durch Druckausgleich zwischen den beiden Seiten festgestellt werden. Zu diesem Zweck wird nach dem Erreichen der Messtemperatur und Aufnahme einer Volumenometer-Spannung-Wertetabelle im Bereich des Nullpunkts der Druck des Vorratsteils dem des Messteils angeglichen. Nach dem Öffnen des Mittelhahns (H5 Abbildung 3.3 bzw. HM Abbildung 3.1) und der Hähne zwischen Vorrats- und Messteil kann der Nullpunkt bei der Messtemperatur abgelesen werden. Mit diesem Nullpunkt und der aufgenommenen Wertetabelle bzw. der daraus erstellten Messgeraden wird das korrigierte Änderungsvolumen extrapoliert.

### 5.6.3 Korrektur des Molenbruches

In erster Näherung gilt für den Molenbruch einer Komponente einer binären Mischung:

$$\chi_i = \frac{p_i}{p} \quad (5.49)$$

Da diese Näherung ideales Verhalten voraussetzt, führt sie bei Mischungen mit Gasen stark verschiedener Virialkoeffizienten zu erheblichen Fehlern.

Bei diesen Mischungen sollten die Virialkoeffizienten berücksichtigt werden. Aus den Virialgleichungen der einzelnen Komponenten und der Mischung folgt für die erste Komponente:

$$\chi_1 = \frac{p_1}{p} \cdot \frac{RT + B_m p}{RT + B_1 p_1} \quad (5.50)$$

Für die Mischung Methan - Difluormethan, welche die größten Unterschiede in den Virialkoeffizienten aufweist, entsteht bei Berücksichtigung der Molenbruchkorrektur eine Abweichung im gemessenen Virialkoeffizienten von weniger als  $0,05 \text{ cm}^3$ .

## 5.7 Fehlerbetrachtung

Folgende Fehlerquellen müssen berücksichtigt werden:

### Systematische Fehler:

- Änderungen des Nullpunkts:

Es ist möglich, dass sich der Nullpunkt durch äußere Einflüsse, wie Schwankungen der Raumtemperatur, der Kühlkreisläufe und des Luftdruckes, verschieben kann. Besonders bei der HT-Apparatur ist eine Nullpunktsänderung während des Aufheizens zu beobachten, die trotz verbesserter thermischer Abschirmung des Kondensatorraumes nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

Dieser Fehler kann durch die Bestimmung des Nullpunkts unmittelbar nach dem Ablesen des Änderungsvolumens bei der Messtemperatur vermieden werden.

- Temperaturgradient in der Badflüssigkeit

Dieser Fehler wird bei der RT-Apparatur durch ein sehr großes Volumen des Wasserbades verringert. Bei der HT-Apparatur wird nach dem Aufheizen mind. eine Stunde bis zum Ablesen des Änderungsvolumens gewartet.

### Ablesefehler:

- Ablesen der Druckverhältnisse

Der Druck wird bei beiden Apparaturen auf 0,5 mm Quecksilbersäule genau bestimmt. Dieser Fehler hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Messgrößen.

- Ablesen des Änderungsvolumens

Das Änderungsvolumen an der RT-Apparatur lässt sich durch die Mikrometerschraube sehr genau bestimmen ( $\pm 0,00025 \text{ cm}^3$ ).

Die Bestimmung des Änderungsvolumens der HT-Apparatur ist schwieriger. Das Volumenometer ist mit einer Millimeterskala versehen, die auf 0,1 mm genau abgelesen werden muss. Ein Ablesefehler von 0,1 mm bewirkt je nach Größe des Virialkoeffizienten des Gases einen Fehler von ca. 0,1 - 0,2  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . Durch Aufnahme einer Volumenometer-Kondensatorspannung-Messgeraden lässt sich dieses Problem umgehen. Ein Einstellen des Volumenometers auf ganze Skalenteile ist einfacher und genauer durchzuführen als ein direktes Ablesen. Außerdem kann zusätzlich der exakte Endpunkt des Volumenometers durch Extrapolation mit dem bei der Messtemperatur festgestelltem Nullpunkt korrigiert werden.

**Fehler der für die Auswertung benötigten Virialkoeffizienten:**

- Fehler beim Virialkoeffizienten des Referenzgases  
Diese Fehler gehen additiv in die Messung ein. Deshalb werden nur Referenzgase verwendet, deren Virialkoeffizienten sehr gut bekannt sind. Dieser Fehler liegt bei Stickstoff unter  $0,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .
- Fehler beim Virialkoeffizienten des Messgases bei der Starttemperatur  
Der Fehler beim Startwert führt zu einer Parallelverschiebung der zu messenden Virialkoeffizienten.
- Bei Mischungen geht der Fehler der Einzelgase bei den jeweiligen Mess-temperaturen zur Hälfte in die Messgrößen ein.

**Um systematische Fehler zu vermeiden oder aufzuspüren, wurden die Messbedingungen ständig variiert:**

- Variation des Einfülldrucks
- Vertauschung der Seiten (Mess- und Referenzgasseite)
- Messung der Mischungen mit unterschiedlichen Molenbrüchen

**Abschätzung des Fehlers:**

Der absolute Fehler der Messungen wurde bereits in früheren Arbeiten (vgl. Vatter 1995) abgeschätzt. Dabei wurden die Fehler des Referenzgases und der Einzelgase berücksichtigt. Für die Messungen bei 463,15 K und 353,15 K gehen zusätzlich die Fehler der Startwerte ein. Die Fehler der Mischvirialkoeffizienten beinhalten auch die Fehler der Einzelgase bei der Start- und Endtemperatur. Daraus ergeben sich für die Mischvirialkoeffizienten folgende Fehler:

- 296,15 K:  $\pm 1,5 \text{ cm}^3$
- 353,15 K:  $\pm 2,5 \text{ cm}^3$
- 463,15 K:  $\pm 3,5 \text{ cm}^3$

Zur Beurteilung der einzelnen Messreihen wird in den nachfolgenden Tabellen der Messergebnisse die Standardabweichung (Stabw.) aufgeführt.

## 6 Messergebnisse

### 6.1 Eichmessungen

Aufgrund von Umbauarbeiten und Reparaturen an den Apparaturen wurden im Laufe dieser Arbeit mehrere Eichmessungen für beide Apparaturen durchgeführt. Da diese Werte immer nur den aktuellen Zustand der Apparaturen beschreiben, werden hier nur die jeweils letzten Eichmessungen für beide Apparaturen aufgeführt.

#### 6.1.1 Eichwert der HT-Apparatur

Für eine Bestimmung des Eichwerts genügen sechs Eichmessungen. Die Eichmessungen wurden nach Reparaturarbeiten im November 2000 mit Stickstoff im Temperaturbereich von 80 ° bis 190 °C durchgeführt.

**Tabelle 6.1: Eichmessungen HT-Apparatur**

	Druck [Torr]	V <sub>1000</sub> [cm <sup>3</sup> ]
E1	466,5	2,2934
E2	404,5	2,2959
E3	500,0	2,2953
E4	454,0	2,2966
E5	425,5	2,2912
E6	503,0	2,2984
	Mittelwert:	2,2952
	Stabw.:	± 0,0025

Das Ergebnis zeigt, dass der Fehler im Rahmen der Fehler früherer Arbeiten (vgl. Vatter 1995) (0,005 cm<sup>3</sup>) liegt.

### 6.1.2 Eichwert der RT-Apparatur

Auch für die RT-Apparatur musste ein neuer Eichwert ermittelt werden, da sich die Volumen der Zuleitungen bei Reparaturarbeiten durch den Glasbläser geändert hatten.

**Tabelle 6.2: Eichmessungen RT-Apparatur**

	Druck [Torr]	Eichvolumen [cm <sup>3</sup> ]
E1	491,2	188,5032
E2	377,8	188,5036
E3	615,5	188,5030
E4	473,4	188,5052
E5	364,2	188,5036
E6	638,5	188,5023
E7	491,0	188,5028
	Mittelwert:	188,5034
	Stabw.:	± 0,0010

Das Eichvolumen ist mit 188,5034 cm<sup>3</sup> etwas kleiner als bei der Arbeit von H.J. Schmidt (vgl. Schmidt 1997) (188,5575 ± 0,008 cm<sup>3</sup>).

## 6.2 Einzelgase

### 6.2.1 Methan (CH<sub>4</sub>)

Für Methan gibt es bereits eine Fülle von Literaturdaten. Deshalb wurde im Arbeitskreis in einer früheren Publikation (vgl. Schramm 2000) ein Datensatz ausgewählt, der den Verlauf der bisherigen Literaturdaten beschreibt.

Trotz der umfangreichen Datenlage wurde Methan vermessen, um damit auch die Funktionsfähigkeit der Apparaturen zu bestätigen. Die Ergebnisse fügen sich in die bisherigen Messungen innerhalb der Messfehler sehr gut ein.

**Tabelle 6.3: Übersicht der Messergebnisse für Methan**

Temperatur [K]	B [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-42,9	± 0,4
353,15	-24,9	± 0,7
463,15	-5,0	± 0,3

**Tabelle 6.4: Messungen Methan bei 23 °C (296,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
variabel	1,0007	1,2673	485,2	-43,2
variabel	0,9999	1,2101	415,4	-42,7
variabel	1,0000	1,3263	569,2	-43,0
variabel	1,0015	1,2300	437,9	-42,7
konstant	1,5401	1,5358	569,2	-43,5
konstant	1,4346	1,4345	437,5	-42,8
konstant	1,3551	1,3557	336,8	-42,4
			Mittelwert:	-42,9
			Stabw.:	± 0,4

**Tabelle 6.5: Messungen Methan bei 80 °C (353,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	478,8	637,9	345,6	-24,5
konstant	478,8	637,7	345,6	-24,7
konstant	487,4	643,7	325,7	-24,6
konstant	485,4	642,1	326,2	-24,8
konstant	439,1	605,8	402,4	-24,4
konstant	440,5	606,6	402,4	-25,2
variabel	319,3	485,8	487,1	-24,7
variabel	320,1	486,3	487,1	-25,1
variabel	559,2	693,2	278,4	-26,6
variabel	561,2	694,0	278,4	-25,9
variabel	350,1	512,0	471,2	-24,7
variabel	349,3	511,1	471,2	-24,5
			Mittelwert:	-24,9
			Stabw.:	± 0,7

**Tabelle 6.6: Messungen Methan bei 190 °C (463,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	230,4	531,1	502,0	-5,3
konstant	452,8	700,2	437,3	-4,9
konstant	647,6	847,4	330,7	-4,7
variabel	459,6	691,2	524,4	-4,7
variabel	654,7	841,4	451,2	-5,2
variabel	697,8	875,4	369,6	-4,9
			Mittelwert:	-5,0
			Stabw.:	± 0,3

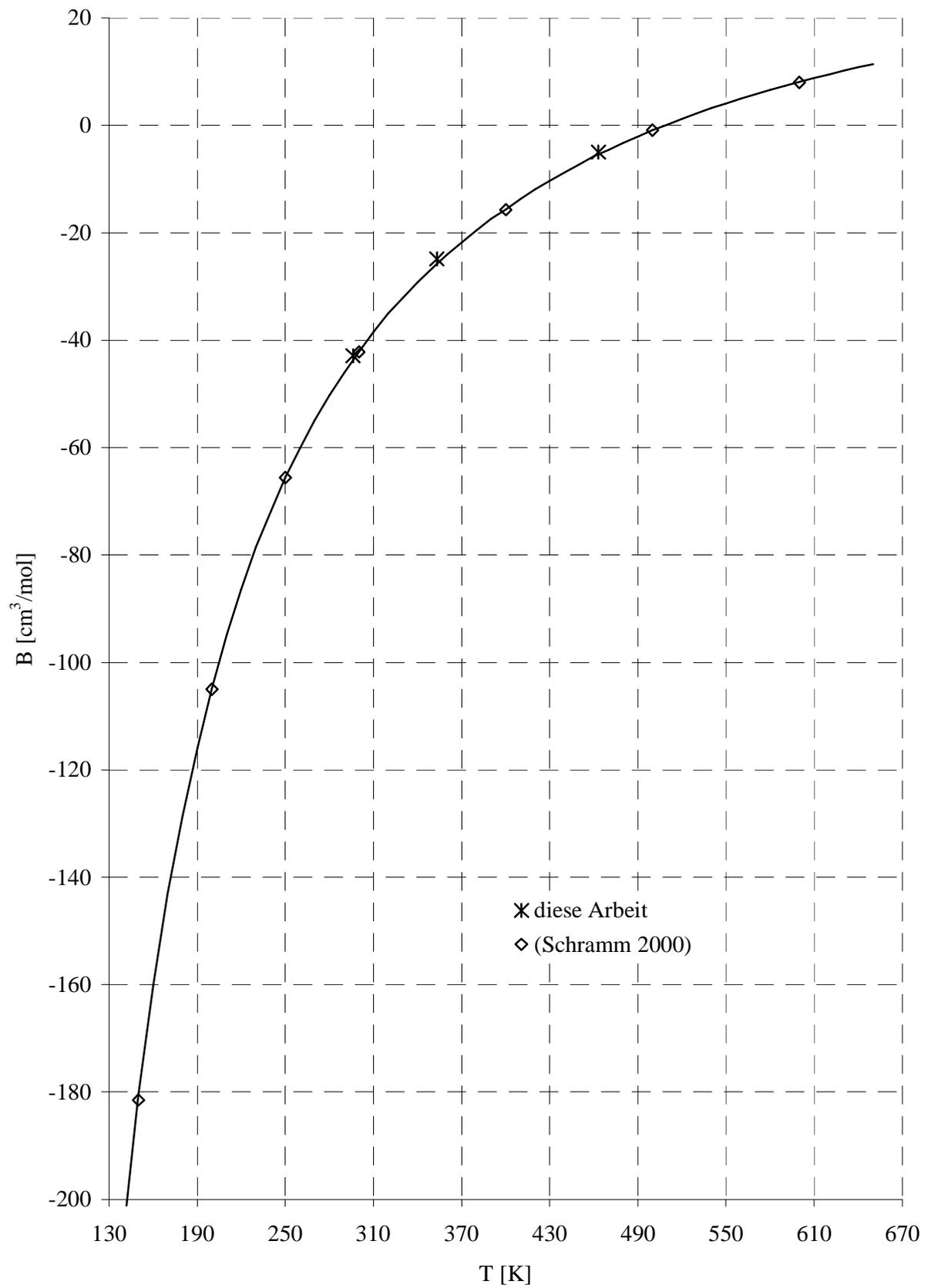


Abbildung 6.1: Virialkoeffizienten Methan

### 6.2.2 Tetrafluormethan (CF<sub>4</sub>)

Auch für Tetrafluormethan gibt es einige Messdaten aus der Literatur (siehe Abbildung 6.2). Der Verlauf der Virialkoeffizienten ist im Temperaturbereich dieser Arbeit gut bekannt. Die gewonnenen Messdaten liegen im Rahmen der Messfehler gut auf dem Fit der Literaturdaten.

**Tabelle 6.7: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan**

Temperatur [K]	B [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-90,4	± 0,3
353,15	-53,4	± 0,7
463,15	-13,8	± 0,6

**Tabelle 6.8: Messungen Tetrafluormethan bei 23 °C (296,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	2,2005	2,2020	630,8	-90,4
konstant	2,0337	2,0540	523,1	-90,6
konstant	2,2259	2,2532	630,8	-90,3
konstant	1,9795	2,0007	492,3	-90,5
konstant	1,7735	1,7912	378,7	-90,0
variabel	1,0014	1,9583	630,8	-90,7
variabel	0,9997	1,5944	415,4	-90,5
variabel	1,0014	1,4461	323,1	-90,7
variabel	1,0007	1,3165	248,5	-89,8
variabel	0,9991	1,2202	191,2	-90,1
			Mittelwert:	-90,4
			Stabw.:	± 0,3

**Tabelle 6.9: Messungen Tetrafluormethan bei 80 °C (353,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	403,6	602,4	396,4	-53,5
konstant	579,9	752,1	407,0	-52,3
konstant	588,5	758,1	393,5	-52,6
konstant	571,6	745,2	436,0	-54,2
variabel	668,4	774,0	352,0	-53,5
variabel	591,5	707,6	364,2	-52,4
variabel	622,2	731,9	390,5	-52,7
variabel	632,7	743,3	350,6	-52,7
variabel	483,8	608,8	517,5	-54,1
variabel	650,8	750,5	496,5	-54,2
variabel	628,7	729,9	527,0	-54,2
konstant	584,9	762,3	518,0	-53,8
konstant	714,1	865,9	445,8	-53,8
konstant	497,1	683,3	423,3	-52,9
			Mittelwert:	-53,4
			Stabw.:	± 0,7

**Tabelle 6.10: Messungen Tetrafluormethan bei 190 °C (463,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	351,2	641,1	550,8	-14,3
konstant	561,1	794,9	402,9	-13,8
konstant	414,3	686,0	470,2	-13,6
variabel	472,0	686,2	512,0	-14,1
variabel	633,4	814,2	397,4	-13,9
variabel	735,6	896,5	297,8	-13,9
			Mittelwert:	-13,8
			Stabw.:	± 0,5

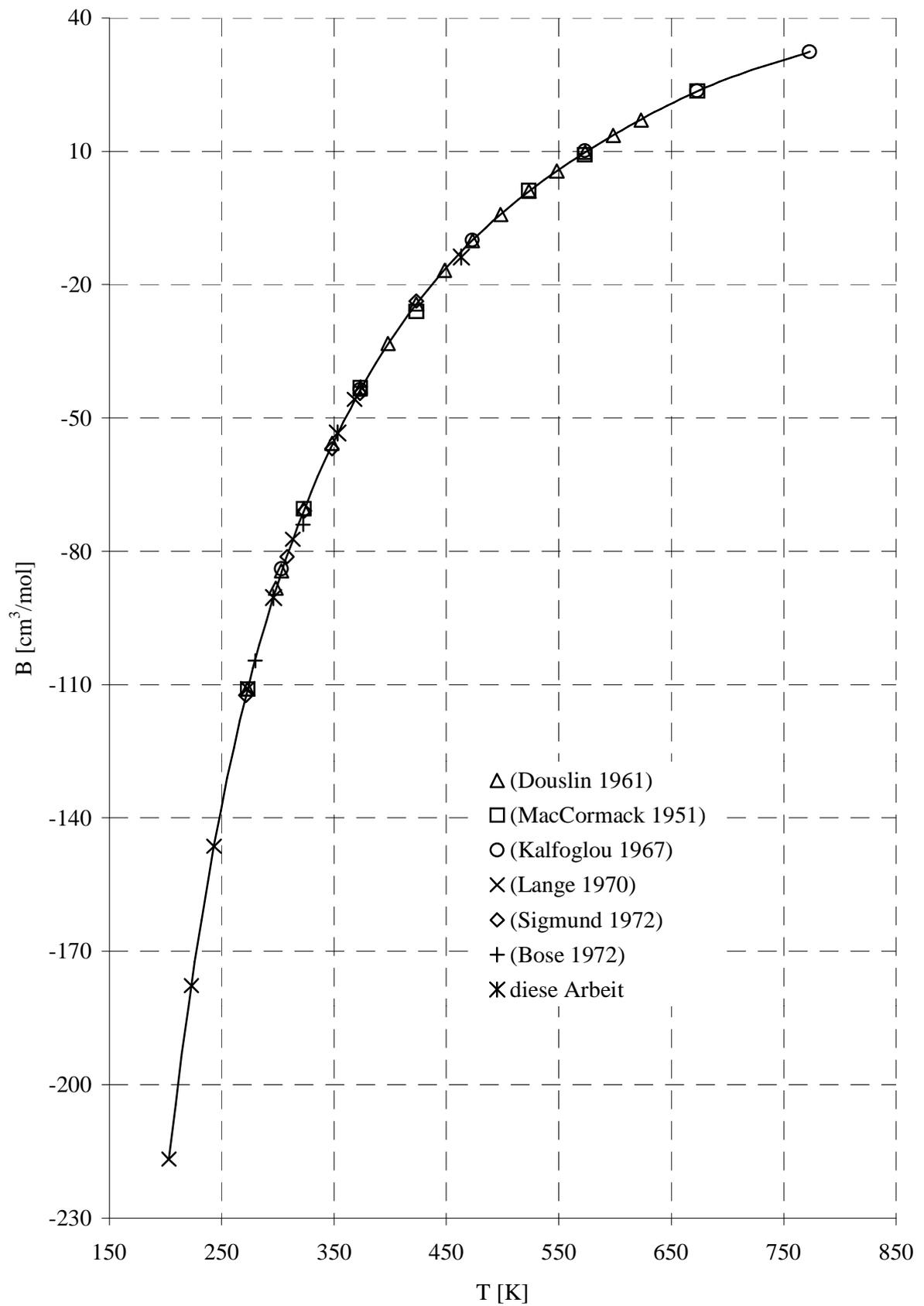


Abbildung 6.2: Virialkoeffizienten Tetrafluormethan

### 6.2.3 Trifluormethan ( $\text{CHF}_3$ )

Für Trifluormethan liegen im Bereich von 200 bis 400 K einige Daten vor (siehe Abbildung 6.3). Der Temperaturbereich wurde durch die vorliegende Arbeit auf 463,15 K erweitert. Dieser Wert bei 463,15 K passt sehr gut zu den Daten von H.B. Lange (vgl. Lange 1970) und H. Sutter (vgl. Sutter 1970). Die Daten von R.F. Hajjar (vgl. Hajjar 1970) weichen ungewöhnlich stark von allen anderen Daten ab und werden für den Verlauf der Virialkoeffizienten nicht berücksichtigt.

Die Werte im Bereich zwischen 300 und 350 K variieren sehr stark. Aber auch hier fügen sich die Werte dieser Arbeit sehr gut in die Daten von H.B. Lange und H. Sutter ein. Unter 300 K splitten die Werte in zwei mögliche Kurven auf. Eine neuere Messung von B. Steger (vgl. Steger 2001) aus der Arbeitsgruppe und der Kurvenverlauf, der sich durch die Werte dieser Arbeit andeutet, lassen den Schluss zu, dass der steilere der beiden möglichen Verläufe zutrifft. Die Messwerte von R. Gehrman (vgl. Gehrman 1979) stammen ebenfalls aus unserer Arbeitsgruppe. Da diese Messwerte zu Beginn der Tieftemperaturmessungen entstanden sind, werden sie von uns geringer gewichtet.

**Tabelle 6.11: Übersicht der Messergebnisse für Trifluormethan**

Temperatur [K]	B [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Fehler [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
296,15	-193,0	$\pm 0,3$
353,15	-122,2	$\pm 0,3$
463,15	-56,1	$\pm 0,2$

**Tabelle 6.12: Messungen Trifluormethan bei 23 °C (296,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
variabel	0,9994	3,2162	630,8	-192,9
variabel	1,0006	2,6826	485,2	-192,8
variabel	1,0002	2,2749	373,2	-193,3
konstant	3,4157	3,4206	600,0	-193,3
konstant	2,8763	2,8863	461,5	-192,5
konstant	3,5357	3,5406	630,8	-193,4
konstant	2,9706	2,9805	485,2	-192,8
			Mittelwert:	-193,0
			Stabw.:	$\pm 0,3$

**Tabelle 6.13: Messungen Trifluormethan bei 80 °C (353,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	631,6	829,2	415,4	-122,7
konstant	585,9	774,1	304,3	-122,8
variabel	510,0	589,3	505,0	-122,1
variabel	708,6	767,0	433,8	-122,7
variabel	664,8	748,9	308,3	-122,8
konstant	599,5	817,9	521,0	-123,0
konstant	611,2	810,9	403,4	-122,2
konstant	594,5	782,5	309,8	-122,2
variabel	655,8	711,5	508,0	-122,4
variabel	677,4	744,7	409,4	-122,9
variabel	686,0	762,5	337,7	-123,0
			Mittelwert:	-122,6
			Stabw.:	± 0,3

**Tabelle 6.14: Messungen Trifluormethan bei 190 °C (463,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	473,6	746,9	425,3	-56,4
konstant	629,8	863,2	391,0	-56,0
konstant	510,7	770,7	371,5	-55,9
variabel	519,7	700,7	527,4	-56,1
variabel	557,4	737,8	426,3	-56,1
variabel	482,5	687,1	348,6	-56,0
			Mittelwert:	-56,1
			Stabw.:	± 0,2

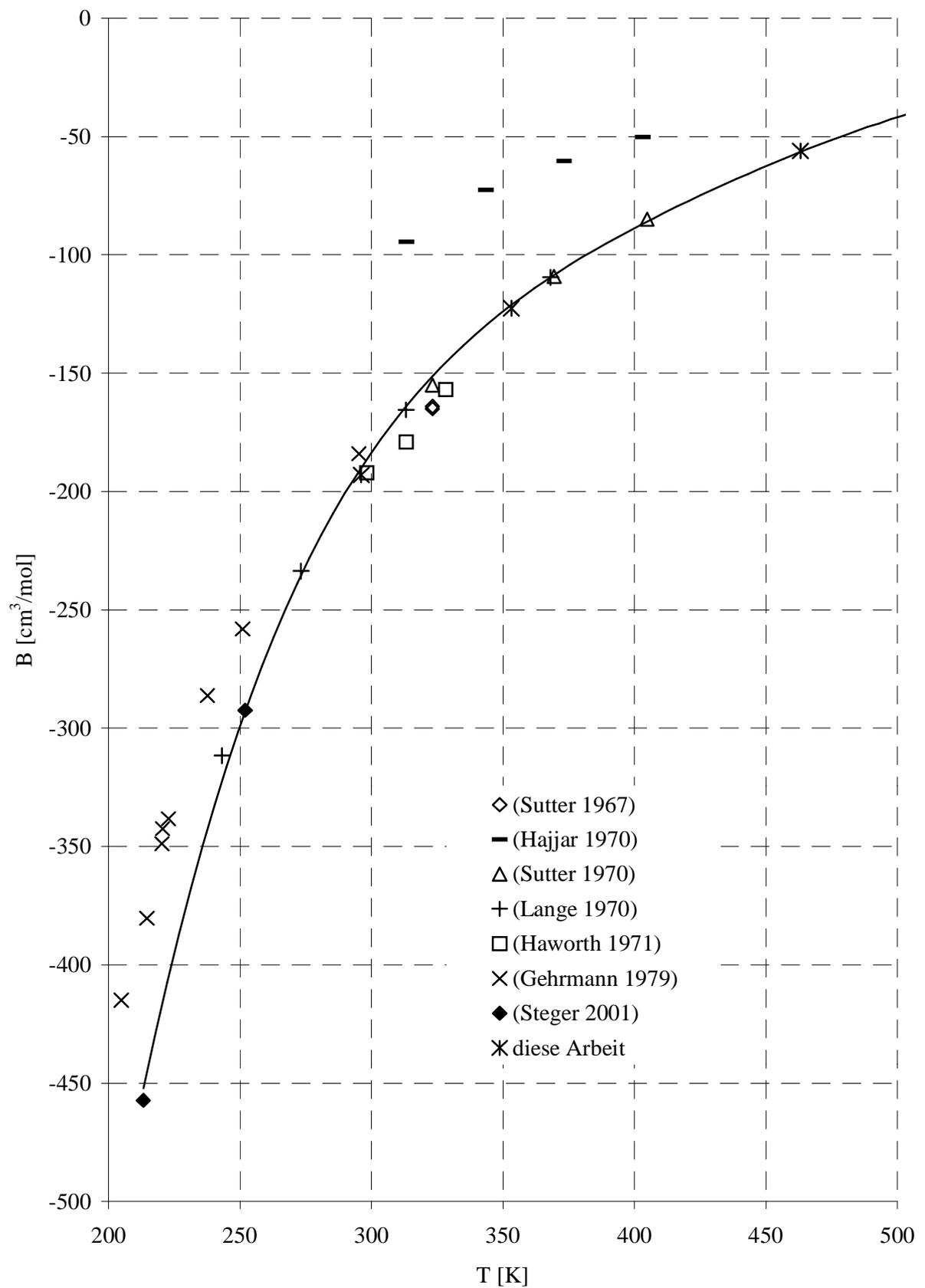


Abbildung 6.3: Virialkoeffizienten Trifluormethan

### 6.2.4 Difluormethan (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)

Für Difluormethan sind nur wenige Messdaten vorhanden. Die Messwerte von J.H. Dymond (vgl. Dymond 1980) und P.G.T. Fogg (vgl. Fogg 1953) sind als Class II klassifiziert. Neuere Messwerte gibt es nur von T. Hozumi (vgl. Hozumi 1994) und Z. Y. Qian (vgl. Qian 1993).

**Tabelle 6.15: Übersicht der Messergebnisse für Difluormethan**

Temperatur [K]	B [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-309,7	± 0,9
353,15	-194,6	± 0,4
463,15	-96,0	± 0,2

**Tabelle 6.16: Messungen Difluormethan bei 23 °C (296,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
variabel	0,9939	4,7595	646,2	-309,8
variabel	0,9955	3,8639	497,0	-309,6
variabel	0,9950	3,1773	382,3	-309,6
konstant	3,9992	3,1017	615,4	-310,7
konstant	3,9983	3,9591	473,4	-309,3
konstant	3,3914	3,4359	364,1	-308,1
konstant	3,9998	3,0051	630,8	-311,1
konstant	3,9986	3,8906	485,2	-309,2
			Mittelwert:	-309,7
			Stabw.:	± 0,9

**Tabelle 6.17: Messungen Difluormethan bei 80 °C (353,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	435,5	737,6	517,0	-194,7
konstant	266,8	571,5	420,4	-194,2
konstant	451,3	699,5	319,3	-193,9
variabel	323,5	364,7	563,3	-195,0
variabel	573,6	615,0	402,4	-194,7
variabel	747,1	784,6	312,3	-196,1
variabel	624,8	629,9	510,5	-194,4
variabel	612,9	643,6	416,9	-194,1
variabel	758,8	769,7	405,4	-195,0
konstant	258,5	587,4	508,5	-194,6
konstant	450,8	722,1	410,4	-195,0
konstant	427,9	684,9	342,2	-195,2
			Mittelwert:	-194,6
			Stabw.:	± 0,4

**Tabelle 6.18: Messungen Difluormethan bei 190 °C (463,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	411,4	733,8	518,0	-96,1
konstant	542,8	822,7	436,3	-95,9
konstant	703,7	938,0	383,5	-96,1
variabel	513,8	663,8	582,7	-95,8
variabel	469,3	647,7	447,2	-96,0
variabel	694,1	822,6	420,4	-96,2
			Mittelwert:	-96,0
			Stabw.:	± 0,2

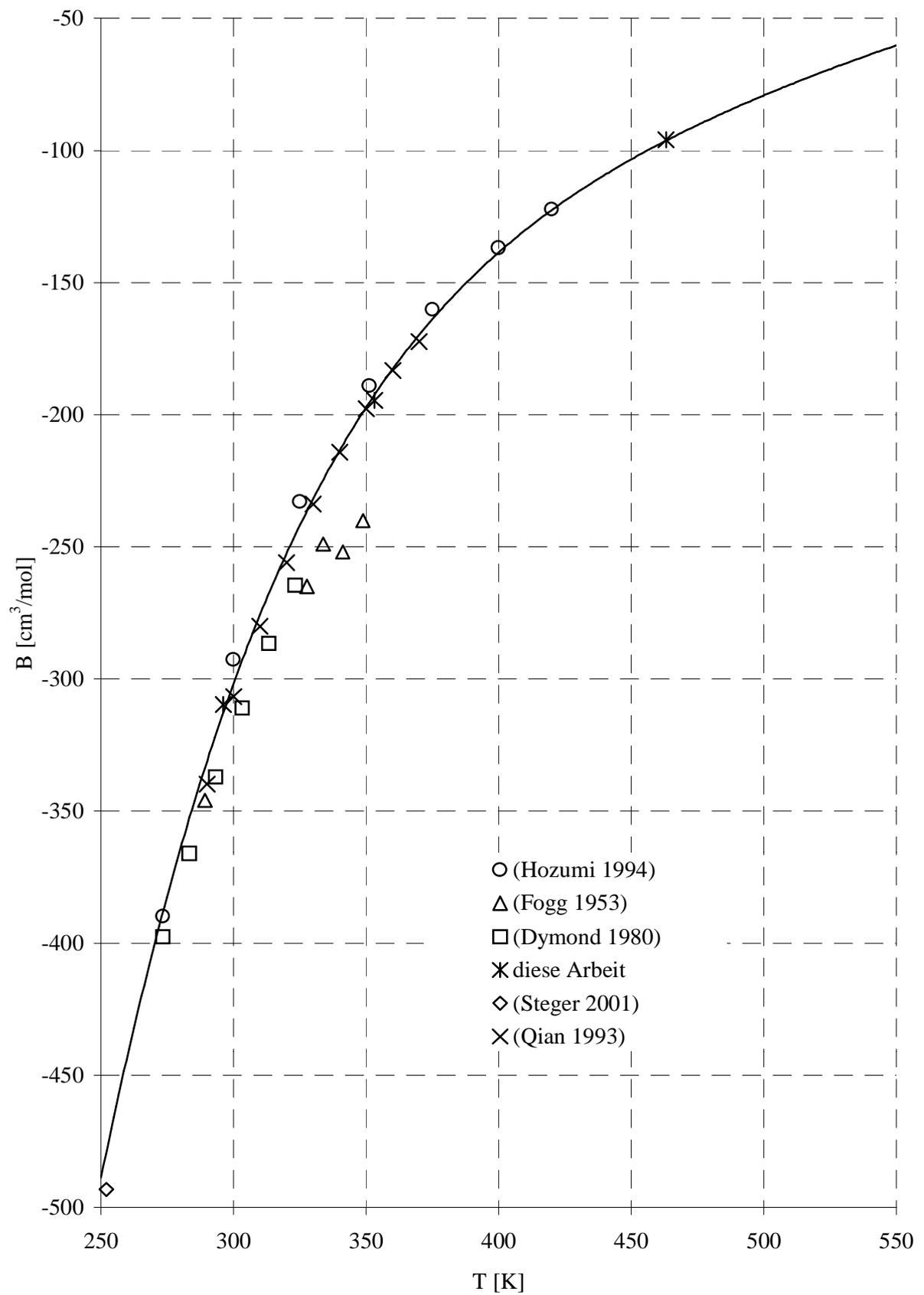


Abbildung 6.4: Virialkoeffizienten Difluormethan

### 6.2.5 Fluormethan (CH<sub>3</sub>F)

Die Messwerte für Fluormethan ordnen sich sehr gut in die bisherigen Daten ein. Die 4-term fit Daten von A. Michels (vgl. Michels 1952) und die Daten von S.D. Hamann (vgl. Hamann 1952) liegen mit den Messwerten dieser Arbeit auf einer Kurve. Auch die Daten von H. Sutter (vgl. Sutter 1970) unterstützen diesen Verlauf der Virialkoeffizienten im Bereich zwischen 300 und 500 K.

**Tabelle 6.19: Übersicht der Messergebnisse für Fluormethan**

Temperatur [K]	B [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-212,1	± 0,4
353,15	-138,0	± 0,4
463,15	-69,8	± 0,3

**Tabelle 6.20: Messungen Fluormethan bei 23 °C (296,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	3,3443	3,3803	523,1	-212,1
konstant	2,8246	2,8597	402,4	-211,6
konstant	2,4632	2,4759	323,1	-211,5
konstant	2,1451	2,1593	248,5	-210,7
konstant	3,8056	3,8025	638,5	-212,8
konstant	3,1750	3,1822	491,1	-211,9
konstant	2,2015	2,2199	261,5	-210,2
variabel	0,9924	3,4789	638,5	-212,1
variabel	0,9959	2,8880	491,1	-212,1
variabel	0,9973	2,4292	377,8	-211,7
variabel	0,9935	3,5160	646,2	-212,4
variabel	0,9948	2,9111	497,0	-212,3
variabel	0,9972	1,8432	230,8	-213,0
			Mittelwert:	-212,1
			Stabw.:	± 0,4

**Tabelle 6.21: Messungen Fluormethan bei 80 °C (353,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	325,8	593,4	513,0	-138,3
konstant	558,3	771,5	408,7	-138,0
konstant	537,2	735,8	300,8	-138,6
variabel	421,8	510,5	424,3	-124,8
variabel	681,5	744,7	406,4	-138,0
variabel	791,5	850,0	321,7	-137,7
variabel	556,9	619,9	534,9	-137,9
variabel	608,5	680,1	422,3	-137,1
variabel	771,9	830,4	341,7	-137,7
konstant	253,3	535,6	530,4	-138,3
konstant	565,0	779,2	423,3	-138,3
konstant	550,0	750,9	325,7	-138,2
			Mittelwert:	-138,0
			Stabw.:	± 0,4

**Tabelle 6.22: Messungen Fluormethan bei 190 °C (463,15 K)**

Seite	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	563,5	824,7	512,0	-69,7
konstant	489,4	760,7	434,8	-70,3
konstant	700,2	922,2	437,3	-69,7
variabel	493,1	680,3	513,0	-69,7
variabel	362,3	586,5	441,3	-69,4
variabel	679,7	826,4	471,6	-70,2
			Mittelwert:	-69,8
			Stabw.:	± 0,3

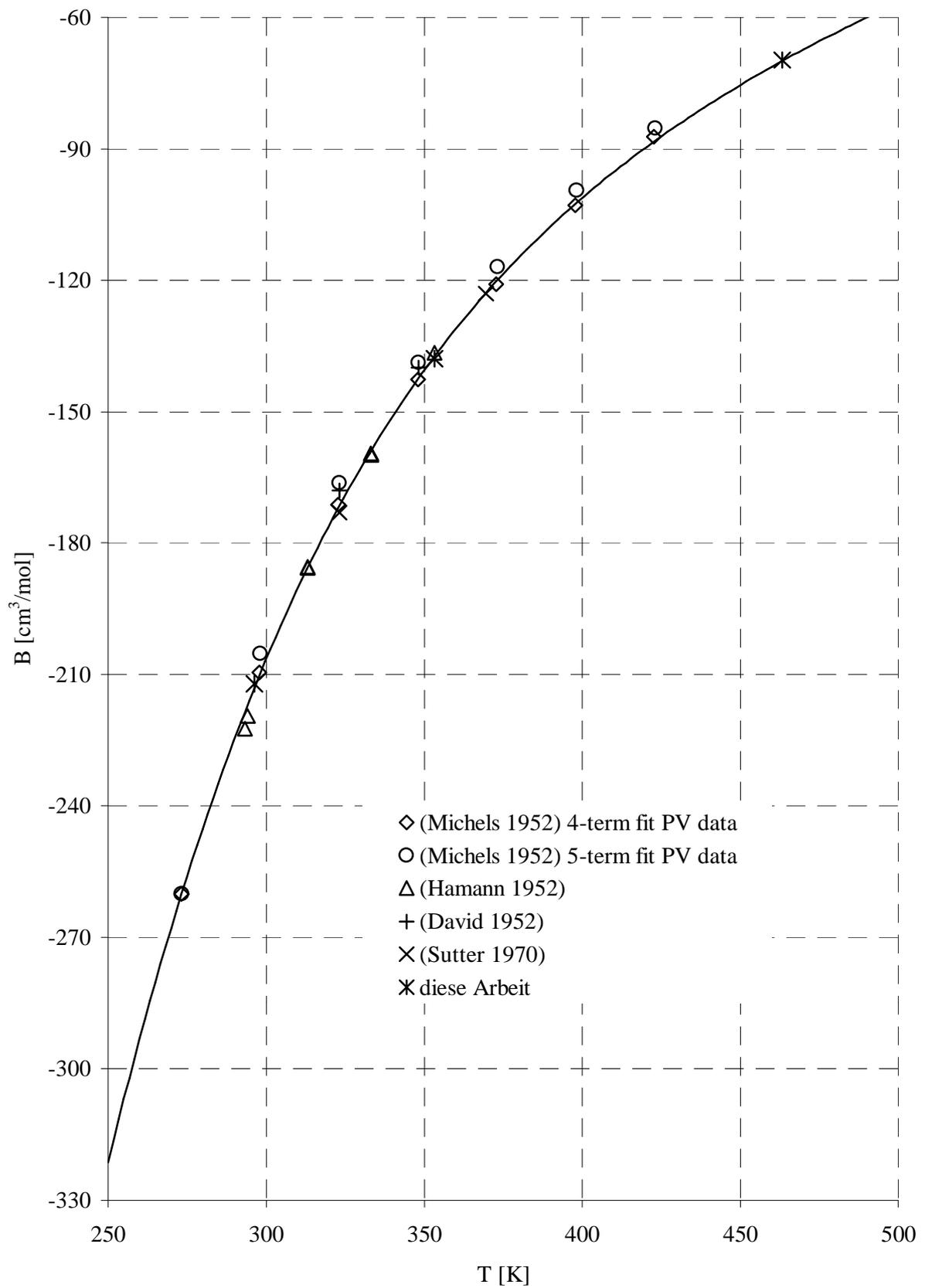


Abbildung 6.5: Virialkoeffizienten Fluormethan

## 6.3 Mischungen

### 6.3.1 Methan - Tetrafluormethan (CH<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub>)

Die Messwerte dieser Arbeit für die Mischung Methan - Tetrafluormethan passen innerhalb der Messfehler in die bestehenden Daten. Im Bereich über 373 K gab es bisher nur Daten von D.R. Douslin (vgl. Douslin 1967) aus PVT-Messungen. Die Werte von E.M. Dantzler (vgl. Dantzler 1971) stimmen im Bereich zwischen 300 und 373 K mit dem Verlauf dieser Daten gut überein. Tieftemperaturdaten liegen für diese Mischung nicht vor. Der ungewöhnliche Verlauf der Mischvirialkoeffizienten wird durch die Messwerte dieser Arbeit bestätigt. Die Mischvirialkoeffizienten liegen nicht zwischen den Virialkoeffizienten der Einzelgase, sondern sind bei tiefen Temperaturen zum Methan hin verschoben und kreuzen sogar die Kurve von Methan, um sich dann bei hohen Temperaturen eher dem Verlauf der Virialkoeffizienten von Tetrafluormethan anzupassen.

**Tabelle 6.23: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Tetrafluormethan**

Temperatur [K]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-50,3	± 0,8
353,15	-27,9	± 0,9
463,15	-1,4	± 0,1

**Tabelle 6.24: Messungen Methan - Tetrafluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
variabel	0,602	1,0013	1,5246	648,1	-53,5	-49,3
variabel	0,602	0,9983	1,3826	498,5	-53,9	-50,3
variabel	0,602	0,9986	1,2751	383,5	-54,1	-50,5
variabel	0,395	1,0007	1,6503	647,7	-63,6	-49,8
variabel	0,395	1,0004	1,4835	498,2	-64,0	-50,7
variabel	0,395	1,0006	1,3542	383,2	-64,3	-51,2
konstant	0,600	1,7161	1,6568	676,9	-54,8	-51,8
konstant	0,600	1,5720	1,5287	528,0	-53,9	-50,0
konstant	0,600	1,4166	1,3969	346,2	-54,1	-50,3
konstant	0,600	1,3400	1,3271	266,3	-53,4	-48,8
konstant	0,398	1,7234	1,5490	678,1	-64,0	-50,9
konstant	0,398	1,6624	1,6119	521,6	-63,7	-50,3
konstant	0,398	1,4673	1,3700	401,2	-63,5	-50,0
					Mittelwert:	-50,3
					Stabw.:	± 0,8

Tabelle 6.25: Messungen Methan - Tetrafluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,407	579,3	737,9	354,6	-36,6	-28,4
variabel	0,407	649,9	759,9	524,9	-36,4	-28,0
variabel	0,407	661,8	774,4	426,8	-36,9	-28,9
konstant	0,420	562,0	724,4	391,0	-36,4	-28,9
konstant	0,420	747,6	877,4	307,8	-36,9	-26,7
variabel	0,420	610,1	727,8	509,5	-36,2	-28,4
variabel	0,420	756,0	853,7	406,4	-35,5	-27,1
variabel	0,420	646,0	766,1	318,8	-36,9	-29,8
variabel	0,406	572,8	695,3	517,0	-36,2	-27,5
variabel	0,406	499,0	638,3	405,9	-36,5	-28,1
konstant	0,592	630,0	782,4	500,0	-31,5	-28,7
konstant	0,592	634,2	782,4	398,9	-31,5	-28,8
konstant	0,592	651,7	794,6	309,3	-30,5	-26,7
konstant	0,502	473,5	654,2	511,5	-33,2	-27,3
konstant	0,502	478,9	654,3	409,9	-33,6	-28,2
konstant	0,502	571,1	727,7	304,8	-33,3	-27,6
variabel	0,507	562,1	689,3	509,0	-33,3	-27,9
variabel	0,507	626,4	746,3	413,4	-32,8	-26,9
variabel	0,507	661,2	779,5	304,8	-32,6	-26,6
					Mittelwert:	-27,9
					Stabw.:	± 0,9

Tabelle 6.26: Messungen Methan - Tetrafluormethan 190 °C (463,15 K)

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,590	627,2	840,1	518,5	-4,7	-1,4
konstant	0,590	661,5	863,8	424,3	-4,8	-1,5
konstant	0,590	609,9	825,0	449,7	-4,9	-1,7
variabel	0,590	402,5	643,0	520,0	-4,8	-1,5
variabel	0,590	510,1	726,6	455,7	-4,7	-1,4
variabel	0,590	536,9	748,9	376,5	-4,7	-1,3
konstant	0,408	214,1	528,6	547,9	-6,3	-1,4
konstant	0,408	547,7	779,5	430,3	-6,4	-1,5
konstant	0,408	703,9	898,8	427,3	-6,2	-1,1
variabel	0,408	247,9	520,9	563,8	-6,4	-1,4
variabel	0,408	512,2	725,8	456,2	-6,4	-1,5
variabel	0,408	620,5	810,9	369,6	-6,4	-1,5
					Mittelwert:	-1,4
					Stabw.:	± 0,1

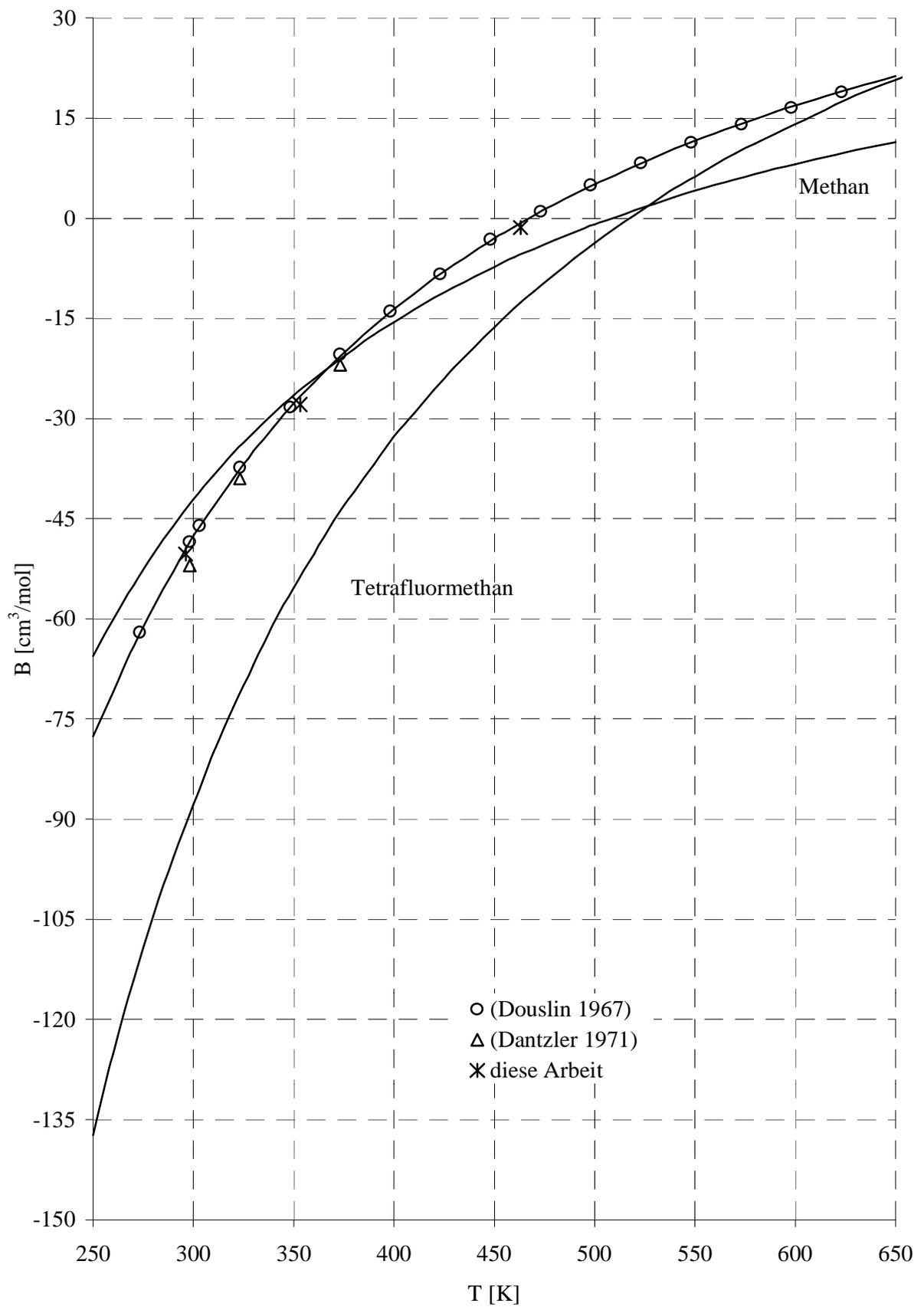


Abbildung 6.6: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Tetrafluormethan

### 6.3.2 Methan - Trifluormethan ( $\text{CH}_4/\text{CHF}_3$ )

Für die Mischung Methan - Trifluormethan lagen bisher keine Virialkoeffizienten vor. Die Daten zeigen einen deutlich zum Methan verschobenen Verlauf. Der Kurvenverlauf lässt eine Kreuzung der Mischungsvirialkoeffizienten mit denen von Methan bei höheren Temperaturen erwarten.

**Tabelle 6.27: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Trifluormethan**

Temperatur [K]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Fehler [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
296,15	-65,1	$\pm 0,6$
353,15	-38,9	$\pm 0,7$
463,15	-11,7	$\pm 0,5$

**Tabelle 6.28: Messungen Methan - Trifluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch $\text{CH}_4$	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	$B_{\text{Mess}}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
Konstant	0,399	2,1386	1,7861	677,2	-107,7	-65,0
Konstant	0,600	2,1603	2,2658	646,2	-77,8	-65,5
konstant	0,600	1,9141	1,9974	497,0	-77,7	-65,4
konstant	0,600	1,7949	1,9289	380,4	-77,8	-65,5
konstant	0,398	1,9181	1,3563	676,9	-107,8	-64,9
konstant	0,398	1,6737	1,2811	476,9	-107,6	-64,4
variabel	0,599	0,9987	1,8668	678,1	-77,5	-64,7
variabel	0,599	0,9978	1,6489	521,6	-78,0	-65,6
variabel	0,599	0,9976	1,4794	401,2	-78,1	-66,0
variabel	0,400	0,9984	2,2715	686,2	-107,0	-63,9
variabel	0,400	1,0004	1,9604	524,8	-107,6	-65,0
					Mittelwert:	-65,1
					Stabw.:	$\pm 0,6$

Tabelle 6.29: Messungen Methan - Trifluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,501	496,6	685,8	508,0	-56,4	-39,2
konstant	0,501	590,8	757,7	401,9	-56,7	-40,0
konstant	0,501	731,9	870,4	312,3	-56,6	-39,8
variabel	0,496	497,1	620,4	538,9	-56,9	-39,2
variabel	0,496	582,0	699,3	412,4	-56,7	-39,0
variabel	0,496	572,9	694,5	366,1	-56,7	-38,9
variabel	0,408	553,3	663,4	506,5	-66,0	-39,1
variabel	0,408	558,0	673,4	418,9	-65,5	-38,1
variabel	0,408	772,7	860,5	329,7	-65,8	-38,8
konstant	0,409	512,0	707,3	531,9	-65,7	-38,6
konstant	0,409	610,9	781,8	420,4	-65,6	-38,4
konstant	0,409	565,7	736,7	331,7	-65,9	-39,0
variabel	0,592	406,4	549,1	560,8	-48,0	-39,0
variabel	0,592	568,6	692,2	412,4	-47,4	-37,8
variabel	0,592	756,4	852,6	375,5	-48,4	-40,0
konstant	0,592	420,4	616,9	518,5	-48,1	-39,2
konstant	0,592	547,9	719,8	436,3	-47,7	-38,4
konstant	0,592	648,0	799,7	350,6	-47,2	-37,2
					Mittelwert:	-38,9
					Stabw.:	± 0,7

Tabelle 6.30: Messungen Methan - Trifluormethan 190 °C (463,15 K)

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,589	467,2	722,7	530,4	-16,8	-11,6
konstant	0,589	548,0	782,8	496,1	-17,3	-12,6
konstant	0,589	676,1	881,1	504,0	-16,9	-11,9
variabel	0,590	383,6	623,6	564,3	-16,6	-11,1
variabel	0,590	646,4	828,1	447,2	-17,1	-12,2
variabel	0,590	531,7	741,3	414,4	-16,6	-11,2
variabel	0,409	411,2	637,0	580,7	-26,0	-11,5
variabel	0,409	427,8	654,6	472,2	-26,3	-12,1
variabel	0,409	585,9	776,2	450,2	-26,3	-12,2
variabel	0,409	540,9	740,0	490,1	-26,2	-11,9
konstant	0,410	547,6	791,8	544,9	-25,8	-11,1
konstant	0,410	545,7	784,9	427,3	-25,7	-11,1
konstant	0,410	625,1	842,7	371,5	-26,1	-11,9
					Mittelwert:	-11,7
					Stabw.:	± 0,5

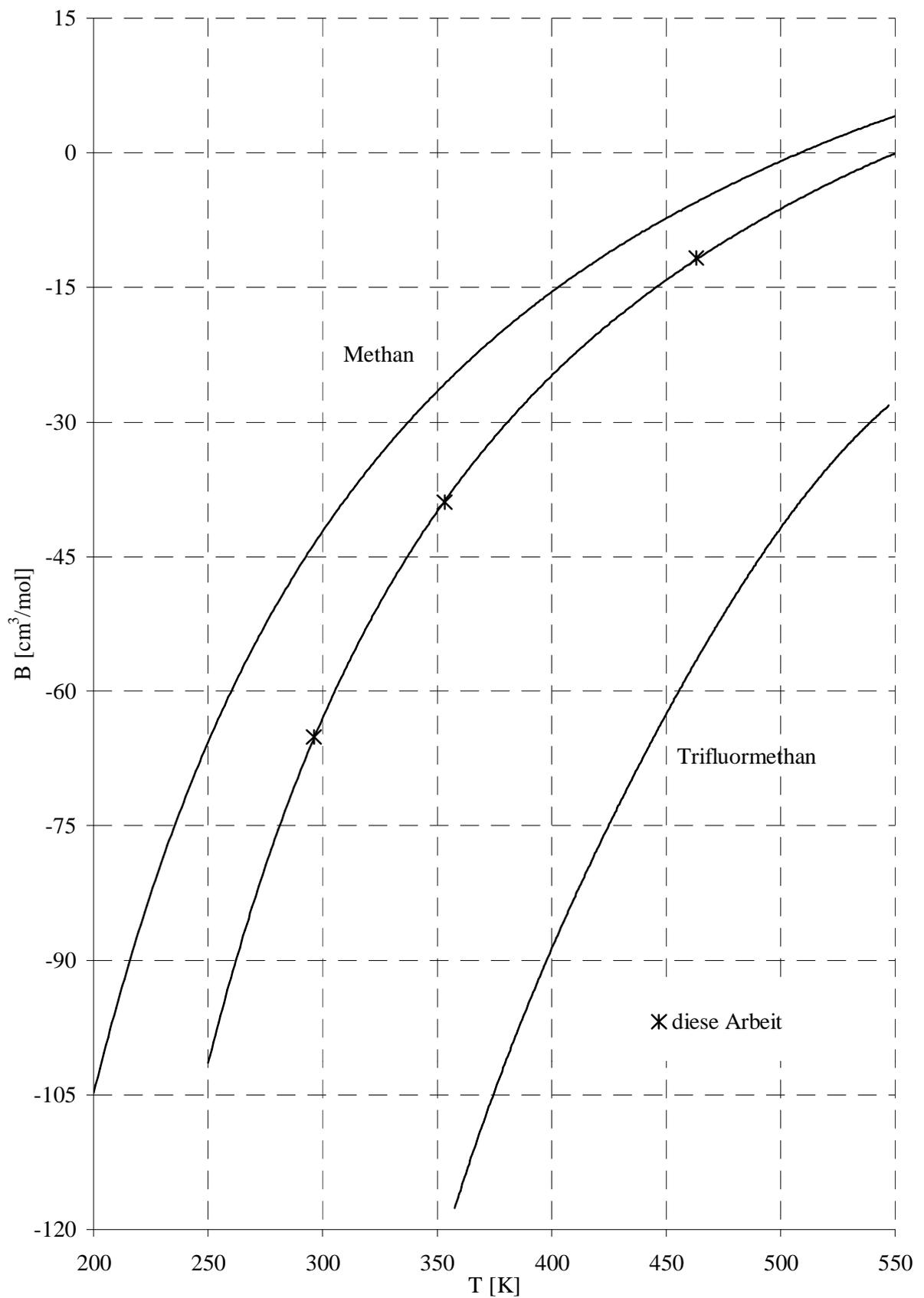


Abbildung 6.7: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Trifluormethan

### 6.3.3 Methan - Difluormethan ( $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{F}_2$ )

Für die Mischung Methan - Difluormethan lagen bisher keine Daten über Virialkoeffizienten vor. Abbildung 6.8 zeigt die Messwerte und den gefitteten Verlauf der Mischvirialkoeffizienten im Vergleich mit den Einzelgasen. Man erkennt einen deutlich zum Methan hin verschobenen Verlauf.

**Tabelle 6.31: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Difluormethan**

Temperatur [K]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Fehler [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
296,15	-72,4	$\pm 1,1$
353,15	-46,0	$\pm 0,6$
463,15	-17,3	$\pm 0,5$

**Tabelle 6.32: Messungen Methan - Difluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch $\text{CH}_4$	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	$B_{\text{Mess}}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
variabel	0,396	0,9925	2,8748	679,0	-154,2	-72,1
variabel	0,396	0,9964	2,4235	519,8	-154,7	-73,1
variabel	0,396	0,9962	2,0778	399,9	-155,2	-74,2
variabel	0,597	0,9957	2,1538	677,3	-99,5	-70,5
variabel	0,597	0,9951	1,8730	521,0	-100,3	-72,1
variabel	0,597	0,9970	1,6549	400,8	-100,4	-72,3
konstant	0,396	2,0697	1,0345	681,2	-154,2	-72,1
konstant	0,396	1,8446	1,0538	524,0	-153,9	-71,6
konstant	0,596	2,0280	1,6675	675,8	-100,9	-72,9
konstant	0,596	1,7421	1,4825	475,8	-100,9	-72,9
variabel	0,498	0,9942	2,4813	676,9	-124,6	-71,9
variabel	0,498	0,9948	2,1223	520,7	-125,0	-72,7
					Mittelwert:	-72,4
					Stabw.:	$\pm 1,1$

Tabelle 6.33: Messungen Methan - Difluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,407	424,6	654,2	527,9	-94,7	-45,7
konstant	0,407	372,9	599,4	432,3	-95,0	-46,3
konstant	0,407	456,2	660,4	355,3	-94,8	-46,0
variabel	0,407	506,2	600,9	534,9	-94,6	-45,8
variabel	0,407	310,6	431,3	579,2	-94,1	-44,8
variabel	0,407	559,3	663,8	375,0	-95,0	-46,8
variabel	0,592	630,5	728,2	544,9	-63,7	-46,8
variabel	0,592	493,6	619,3	451,2	-63,3	-45,9
variabel	0,592	345,6	498,5	383,7	-63,4	-46,1
konstant	0,592	551,9	737,3	523,9	-63,0	-45,5
konstant	0,592	558,9	737,4	452,7	-63,5	-46,6
konstant	0,592	456,7	647,2	385,5	-63,2	-46,0
					Mittelwert:	-46,0
					Stabw.:	± 0,6

Tabelle 6.34: Messungen Methan - Difluormethan 190 °C (463,15 K)

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,598	504,3	756,0	548,4	-25,8	-17,7
konstant	0,598	593,1	819,7	451,2	-25,9	-17,9
konstant	0,598	527,4	768,5	423,3	-25,7	-17,5
variabel	0,597	498,1	707,1	551,3	-25,9	-17,9
variabel	0,597	717,5	877,3	473,6	-25,6	-17,3
variabel	0,597	604,3	792,8	422,8	-25,6	-17,2
variabel	0,416	462,5	669,7	523,9	-42,0	-17,2
variabel	0,416	697,2	854,5	426,3	-41,9	-17,2
variabel	0,416	675,8	840,5	389,0	-41,9	-17,0
konstant	0,416	468,1	739,1	518,5	-41,6	-16,5
konstant	0,416	702,2	911,0	416,4	-41,8	-16,8
konstant	0,416	560,6	806,6	474,6	-42,0	-17,3
					Mittelwert:	-17,3
					Stabw.:	± 0,5

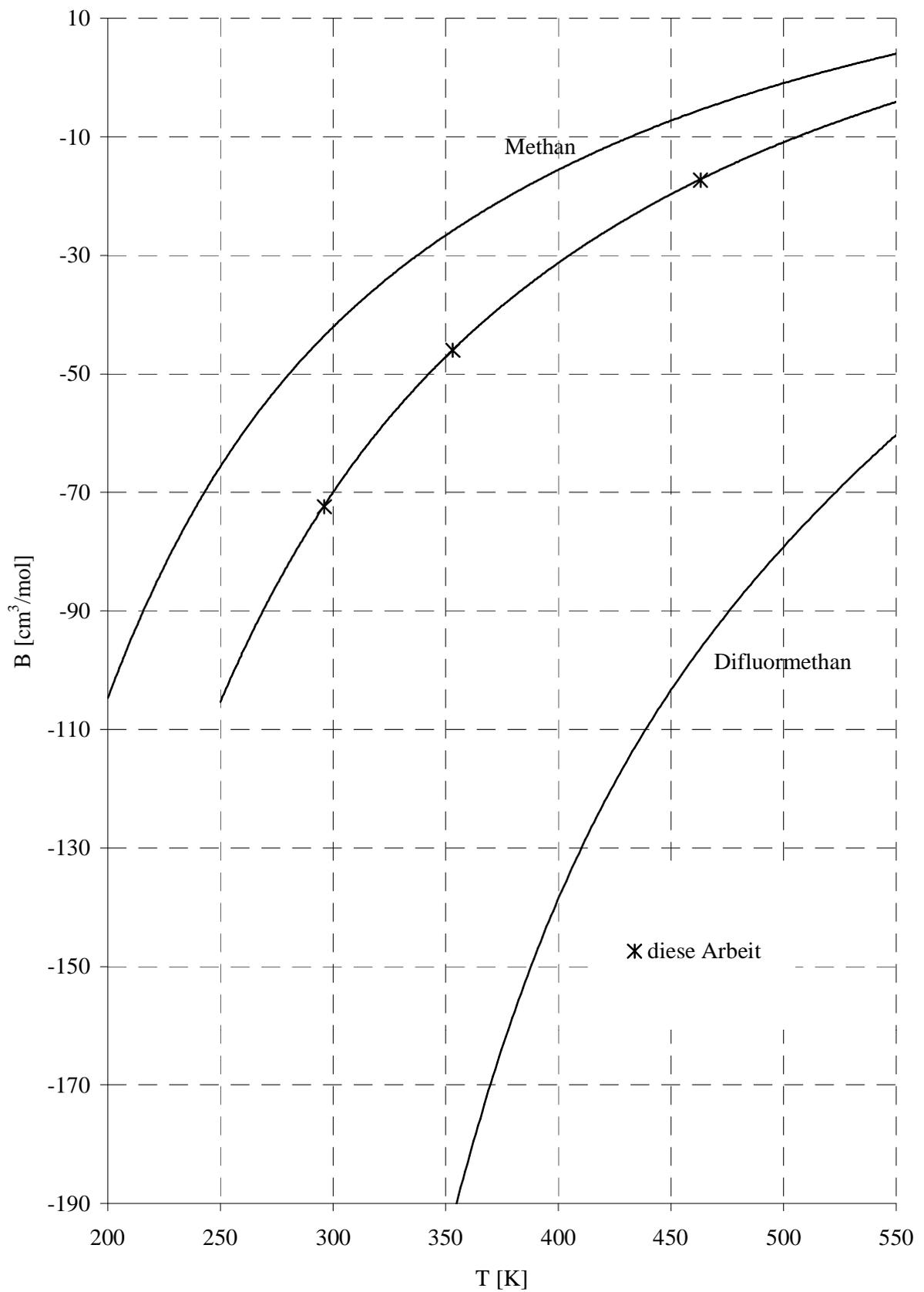


Abbildung 6.8: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Difluormethan

### 6.3.4 Methan - Fluormethan (CH<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>F)

Bei allen Mischungen mit Fluormethan wurden Messungen bei 296,15 und 353,15 K durchgeführt. Da hier keine weiteren Daten vorliegen, wurde auf die Einzeichnung des Kurvenverlaufs für die Mischungsvirialkoeffizienten in Abbildung 6.9 verzichtet. Die Werte sind wie bei allen Mischungen mit Methan zum Methan verschoben.

**Tabelle 6.35: Übersicht der Messergebnisse für Methan - Fluormethan**

Temperatur [K]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-68,4	± 0,8
353,15	-44,3	± 0,7

**Tabelle 6.36: Messungen Methan - Fluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch CH <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,404	2,0025	1,3907	690,8	-115,8	-69,4
konstant	0,404	1,7897	1,3216	531,4	-115,5	-68,8
konstant	0,404	1,6239	1,2696	408,7	-114,5	-66,7
konstant	0,579	1,8557	1,5118	686,2	-85,9	-69,6
konstant	0,579	1,6758	1,4179	527,8	-85,1	-68,0
konstant	0,579	1,5376	1,3385	406,0	-85,1	-67,9
variabel	0,513	0,9951	2,1264	690,8	-95,7	-68,3
variabel	0,513	0,9999	1,8568	534,0	-95,5	-67,9
variabel	0,513	0,9943	1,6296	408,7	-96,0	-68,9
variabel	0,494	0,9969	2,1765	692,7	-98,9	-68,3
variabel	0,494	0,9989	1,8907	532,8	-99,2	-68,8
variabel	0,494	0,9968	1,6589	409,9	-98,8	-68,1
					Mittelwert:	-68,4
					Stabw.:	± 0,8

Tabelle 6.37: Messungen Methan - Fluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
variabel	0,497	517,4	636,4	552,8	-63,2	-44,4
variabel	0,497	690,1	788,6	434,3	-63,1	-44,2
variabel	0,497	770,3	861,5	336,2	-62,6	-43,1
konstant	0,497	381,7	592,5	552,8	-63,2	-44,4
konstant	0,497	591,8	759,5	407,4	-63,0	-44,0
konstant	0,497	539,1	709,1	313,8	-63,2	-44,3
konstant	0,592	313,2	527,3	526,9	-52,9	-43,8
konstant	0,592	602,6	764,5	420,4	-52,8	-43,6
konstant	0,592	739,6	873,7	313,8	-52,7	-43,4
variabel	0,592	443,4	582,7	517,0	-53,1	-44,3
variabel	0,592	624,7	739,0	422,3	-52,7	-43,4
variabel	0,592	769,9	867,0	318,8	-53,7	-45,6
variabel	0,407	612,5	709,8	538,9	-73,8	-43,9
variabel	0,407	682,3	777,2	425,8	-74,1	-44,5
variabel	0,407	647,2	753,2	355,6	-74,4	-45,3
konstant	0,407	525,5	717,1	512,0	-74,2	-44,7
konstant	0,407	683,7	842,4	421,8	-74,5	-45,4
konstant	0,407	551,9	725,5	337,7	-74,4	-45,2
					Mittelwert:	-44,3
					Stabw.:	± 0,7

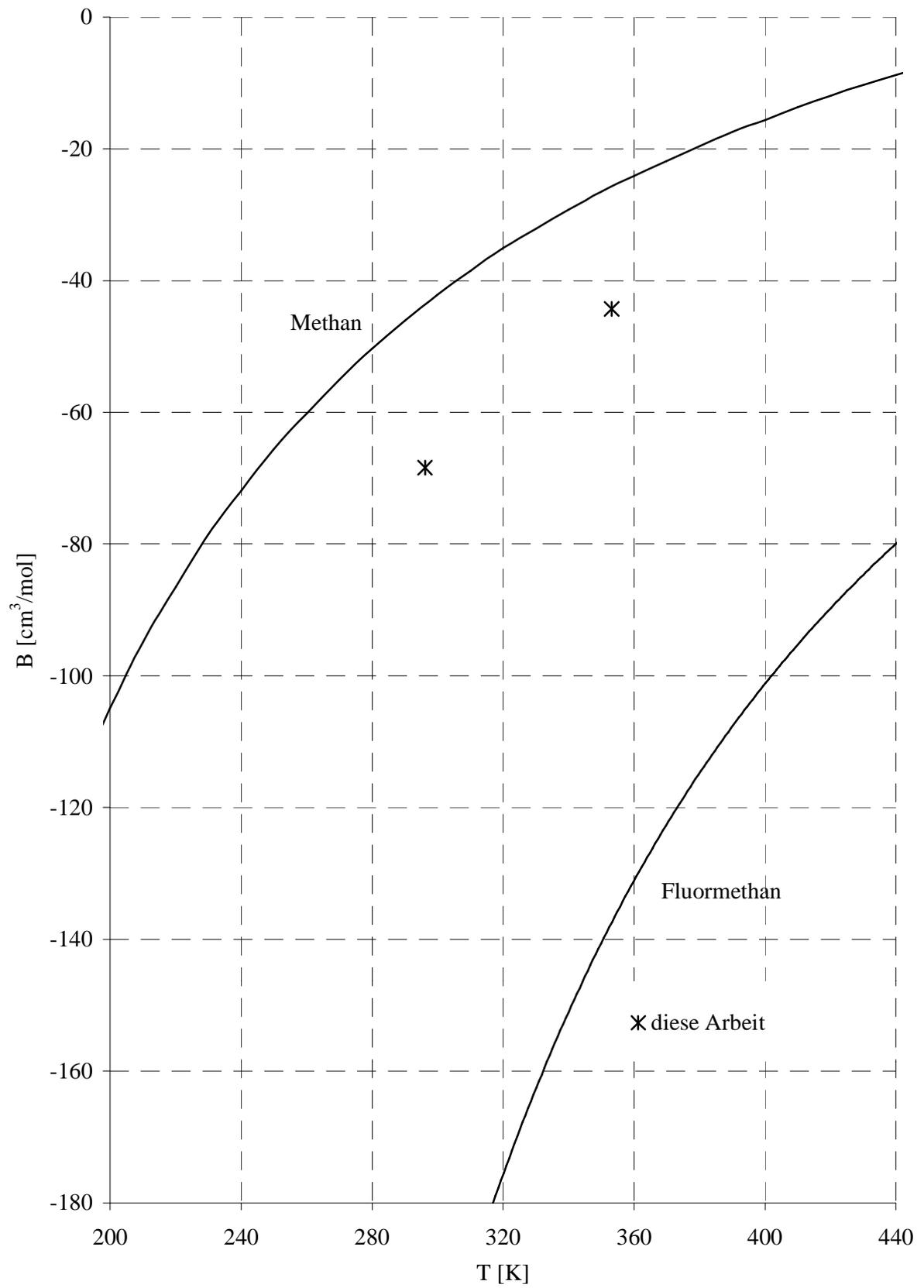


Abbildung 6.9: Virialkoeffizienten Mischung Methan - Fluormethan

### 6.3.5 Tetrafluormethan - Trifluormethan ( $\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ )

Wie in Abbildung 6.10 ersichtlich ist, entspricht der Verlauf der Werte von H.B. Lange (vgl. Lange 1970) nicht dem dieser Arbeit. Die Mischvirialkoeffizienten entfernen sich mit zunehmender Temperatur vom Verlauf des Tetrafluormethan. Da dies auch für die Mischung Tetrafluormethan - Difluormethan zutrifft, gehe ich davon aus, dass der Kurvenverlauf durch meine Messwerte beschrieben wird.

**Tabelle 6.38: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan - Trifluormethan**

Temperatur [K]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Fehler [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
296,15	-100,9	$\pm 1,2$
353,15	-62,3	$\pm 0,7$
463,15	-23,6	$\pm 1,0$

**Tabelle 6.39: Messungen Tetrafluormethan - Trifluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch $\text{CF}_4$	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	$B_{\text{Mess}}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
konstant	0,603	2,4314	2,3498	646,9	-112,45	-102,7
konstant	0,603	2,1187	2,0623	497,6	-111,44	-100,6
konstant	0,603	1,8827	1,8426	382,8	-111,05	-99,7
konstant	0,397	2,3584	1,9550	645,0	-132,96	-101,4
konstant	0,397	2,0670	1,7584	497,6	-132,50	-100,4
konstant	0,397	1,8417	1,6036	382,8	-132,50	-100,4
variabel	0,394	0,9993	2,5080	646,2	-132,53	-99,7
variabel	0,394	0,9978	2,1371	497,0	-132,84	-100,4
variabel	0,394	0,9969	1,8502	382,3	-132,86	-100,4
variabel	0,604	0,9991	2,1529	600,4	-111,95	-101,8
variabel	0,604	0,9972	1,8685	461,8	-112,82	-103,6
variabel	0,604	1,0007	1,6475	355,3	-112,14	-102,2
					Mittelwert:	-100,9
					Stabw.:	$\pm 1,2$

Tabelle 6.40: Messungen Tetrafluormethan - Trifluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,500	580,5	772,3	532,9	-75,5	-63,0
konstant	0,500	618,0	792,9	410,9	-75,2	-62,5
konstant	0,500	662,9	822,3	325,2	-75,6	-63,3
variabel	0,500	569,6	669,4	502,5	-74,5	-61,1
variabel	0,500	679,9	771,3	404,4	-75,1	-62,3
variabel	0,500	605,1	716,6	314,8	-75,2	-62,4
konstant	0,406	585,0	778,0	507,0	-82,2	-62,6
konstant	0,406	666,9	839,9	435,3	-82,1	-62,2
konstant	0,406	687,4	845,3	310,8	-81,2	-60,5
variabel	0,405	602,7	692,3	509,0	-81,6	-61,1
variabel	0,405	701,0	785,0	410,4	-82,1	-62,1
variabel	0,405	697,7	791,9	311,8	-82,2	-62,3
konstant	0,590	512,2	710,5	523,9	-69,8	-63,3
konstant	0,590	639,4	810,2	433,8	-69,2	-62,0
konstant	0,590	526,6	705,4	310,8	-68,7	-61,2
variabel	0,590	642,5	733,7	515,0	-69,5	-62,6
variabel	0,590	526,9	644,8	418,4	-69,6	-62,7
variabel	0,590	674,3	777,6	308,8	-70,0	-63,6
					Mittelwert:	-62,3
					Stabw.:	± 0,7

**Tabelle 6.41: Messungen Tetrafluormethan - Trifluormethan 190 °C (463,15 K)**

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,591	638,8	863,9	512,0	-24,4	-23,5
konstant	0,591	511,6	762,6	442,8	-24,9	-24,7
konstant	0,591	670,2	881,3	395,5	-24,8	-24,4
variabel	0,580	513,1	713,5	505,0	-24,2	-22,2
variabel	0,580	734,1	886,6	439,3	-25,6	-25,2
variabel	0,580	547,5	748,1	358,6	-25,3	-24,5
variabel	0,411	612,4	786,0	518,0	-32,6	-23,5
variabel	0,411	576,3	764,2	413,4	-32,2	-22,6
variabel	0,411	616,5	797,2	377,0	-32,6	-23,5
konstant	0,411	549,5	800,6	523,9	-31,8	-21,8
konstant	0,411	587,0	822,8	430,8	-32,5	-23,4
konstant	0,411	529,0	779,7	449,2	-32,5	-23,4
					Mittelwert:	-23,6
					Stabw.:	± 1,0

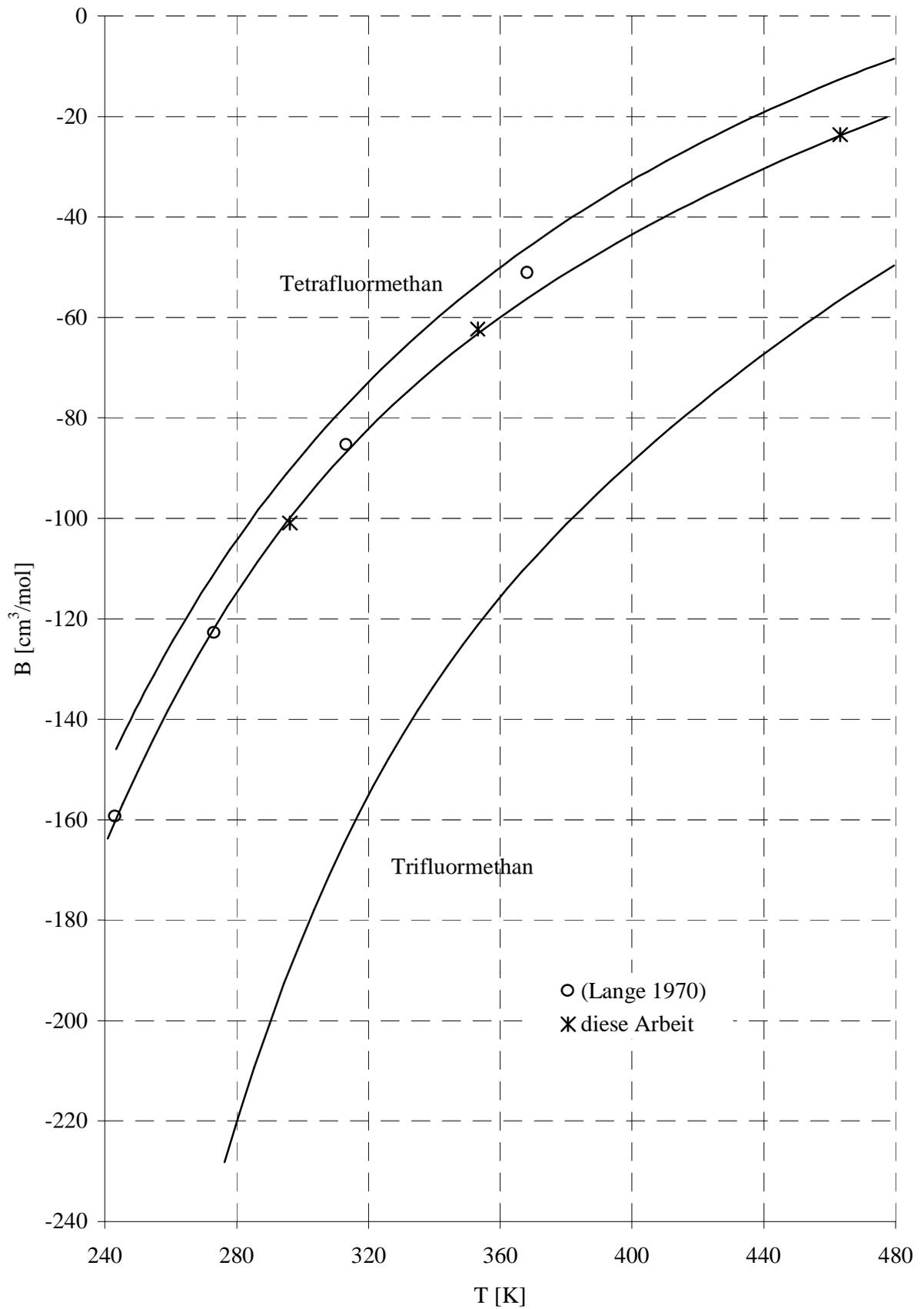


Abbildung 6.10: Virialkoeffizienten Mischung Tetrafluormethan - Trifluormethan

### 6.3.6 Tetrafluormethan - Difluormethan (CF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)

Abbildung 8.11 zeigt deutlich, dass auch die Mischvirialkoeffizienten dieser Mischung zum Tetrafluormethan hin verschoben sind.

**Tabelle 6.42: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan - Difluormethan**

Temperatur [K]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-99,9	± 1,0
353,15	-62,7	± 0,6
463,15	-24,5	± 0,8

**Tabelle 6.43: Messungen Tetrafluormethan - Difluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,399	2,7059	2,0208	679,0	-174,0	-99,6
konstant	0,399	1,9594	1,2840	461,5	-173,9	-99,3
konstant	0,399	1,7592	1,2432	355,0	-173,8	-99,2
konstant	0,399	1,6054	1,2151	273,1	-173,2	-97,9
variabel	0,400	0,9980	3,1526	680,0	-173,7	-99,5
variabel	0,400	0,9970	2,6386	522,8	-174,3	-100,8
variabel	0,400	0,9971	2,2406	402,1	-174,4	-100,9
variabel	0,591	0,9971	2,5820	680,4	-130,8	-98,1
variabel	0,591	0,9953	2,2001	523,4	-131,5	-99,5
variabel	0,591	0,9961	1,9073	402,6	-131,9	-100,3
konstant	0,592	2,5021	2,1736	682,7	-131,7	-100,3
konstant	0,592	2,1758	1,9248	525,1	-131,8	-100,6
konstant	0,592	1,9262	1,7384	404,0	-131,6	-100,2
					Mittelwert:	-99,9
					Stabw.:	± 1,0

Tabelle 6.44: Messungen Tetrafluormethan - Difluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,407	311,8	568,1	510,5	-107,4	-62,2
konstant	0,407	587,6	785,5	414,4	-107,8	-63,2
konstant	0,407	618,9	799,7	327,2	-108,0	-63,5
variabel	0,406	335,3	447,1	527,9	-107,5	-62,1
variabel	0,406	516,8	610,9	442,3	-107,7	-62,5
variabel	0,406	353,1	483,7	368,6	-108,1	-63,3
variabel	0,591	436,1	549,0	537,9	-81,2	-62,0
variabel	0,591	541,9	647,8	442,3	-81,7	-63,3
variabel	0,591	615,2	700,3	310,1	-81,5	-62,8
konstant	0,591	314,1	552,8	519,5	-81,3	-62,1
konstant	0,591	547,5	739,5	432,8	-81,3	-62,2
konstant	0,591	476,4	642,3	387,4	-81,4	-62,4
					Mittelwert:	-62,7
					Stabw.:	± 0,6

Tabelle 6.45: Messungen Tetrafluormethan - Difluormethan 190 °C (463,15 K)

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,409	481,5	757,9	481,4	-47,9	-24,8
konstant	0,409	593,2	835,9	593,1	-47,6	-24,2
konstant	0,409	690,2	903,0	353,1	-47,5	-24,0
variabel	0,411	534,2	715,7	555,8	-47,0	-23,5
variabel	0,411	738,4	874,0	519,0	-46,9	-23,2
variabel	0,411	639,6	806,5	417,9	-47,5	-24,6
variabel	0,603	493,0	696,3	510,0	-31,6	-24,1
variabel	0,603	699,4	856,4	471,2	-32,4	-25,6
variabel	0,603	687,6	850,8	413,9	-32,6	-26,0
konstant	0,604	402,4	691,2	593,7	-32,0	-24,8
konstant	0,604	594,7	832,7	504,0	-31,8	-24,5
konstant	0,604	584,4	822,1	458,7	-31,8	-24,4
					Mittelwert:	-24,5
					Stabw.:	± 0,8

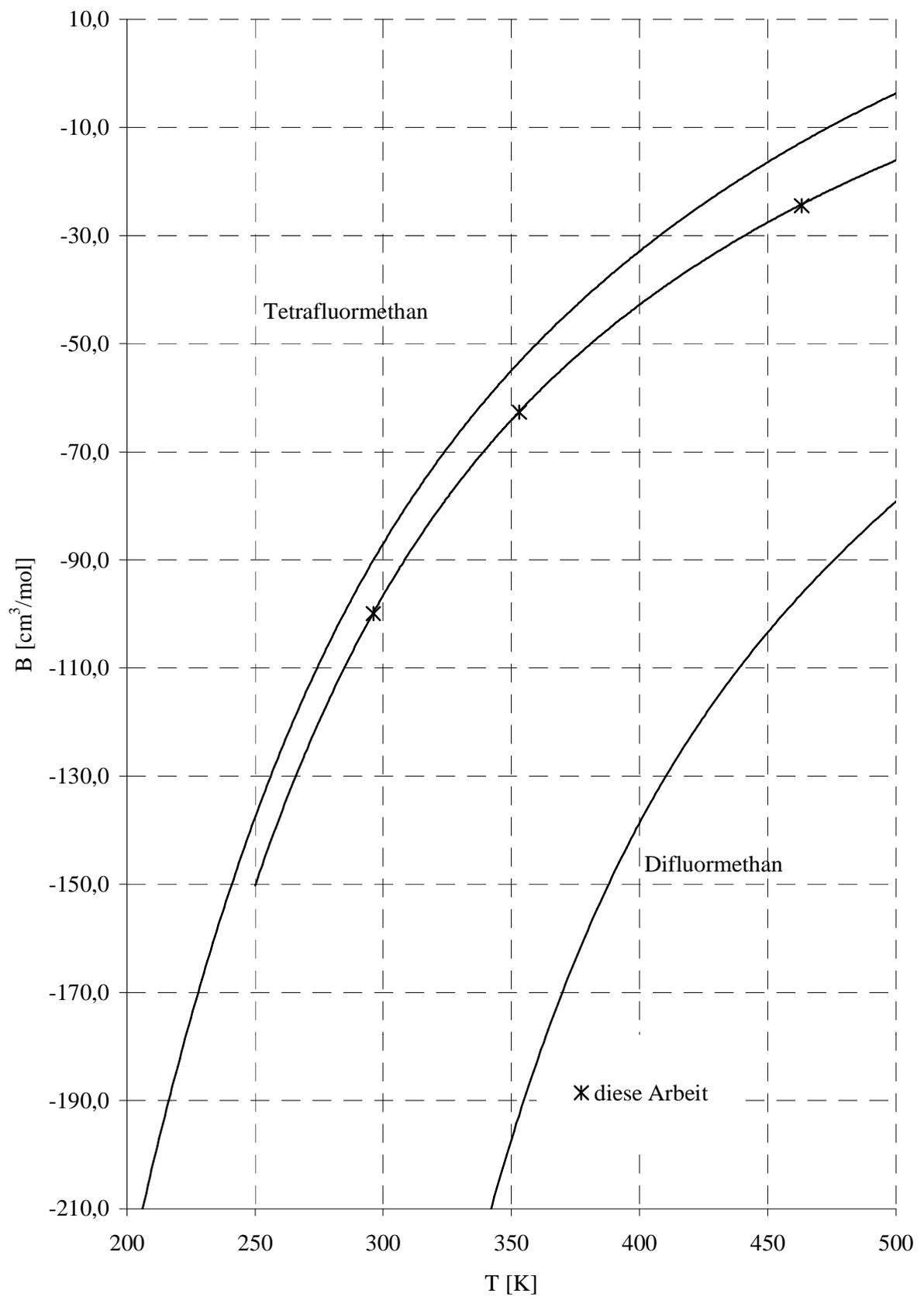


Abbildung 6.11: Virialkoeffizienten Mischung Tetrafluormethan - Difluormethan

### 6.3.7 Tetrafluormethan - Fluormethan (CF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>F)

Für die zwei ermittelten Mischvirialkoeffizienten wurde in Abbildung 6.12 kein Kurvenverlauf eingezeichnet. Die beiden Werte liegen auf bzw. über dem Verlauf von Tetrafluormethan.

**Tabelle 6.46: Übersicht der Messergebnisse für Tetrafluormethan - Fluormethan**

Temperatur [K]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	Fehler [cm <sup>3</sup> /mol]
296,15	-86,8	± 1,4
353,15	-53,7	± 0,5

**Tabelle 6.47: Messungen Tetrafluormethan - Fluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
variabel	0,395	0,9920	2,6289	680,0	-135,17	-87,5
variabel	0,395	0,9920	2,2218	521,9	-134,62	-86,3
variabel	0,395	0,9928	1,9125	401,5	-133,71	-84,4
variabel	0,587	0,9935	2,2866	684,6	-108,45	-86,5
variabel	0,587	0,9948	1,9745	526,6	-108,81	-87,3
variabel	0,587	0,9946	1,7335	405,1	-109,39	-88,5
konstant	0,431	2,0563	1,6733	547,0	-128,53	-87,2
konstant	0,398	2,2725	1,7343	678,8	-131,86	-86,2
konstant	0,398	1,9973	1,5943	522,2	-130,86	-84,1
konstant	0,398	1,7932	1,482	401,7	-132,02	-86,6
konstant	0,595	2,2975	2,0648	684,2	-109,63	-88,9
konstant	0,595	2,0171	1,8486	526,3	-108,74	-87,0
konstant	0,595	1,8028	1,6733	404,9	-109,02	-87,6
					Mittelwert:	-86,8
					Stabw.:	± 1,4

Tabelle 6.48: Messungen Tetrafluormethan - Fluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CF <sub>4</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,496	469,6	675,9	519,5	-74,8	-53,1
konstant	0,496	425,0	630,8	436,3	-75,1	-53,9
konstant	0,496	477,0	664,7	323,7	-74,9	-53,5
variabel	0,496	492,5	604,1	539,9	-75,1	-53,9
variabel	0,496	433,9	561,9	460,2	-75,3	-54,4
variabel	0,496	499,8	626,8	342,2	-75,1	-53,9
konstant	0,407	439,4	655,9	527,9	-83,3	-53,6
konstant	0,407	378,9	595,2	424,3	-83,2	-53,5
konstant	0,407	553,6	735,5	323,7	-83,8	-54,8
variabel	0,407	562,6	657,8	536,9	-82,9	-52,9
variabel	0,407	510,9	622,7	451,7	-83,1	-53,5
variabel	0,407	598,5	705,7	350,6	-83,2	-53,7
					Mittelwert:	-53,7
					Stabw.:	± 0,5

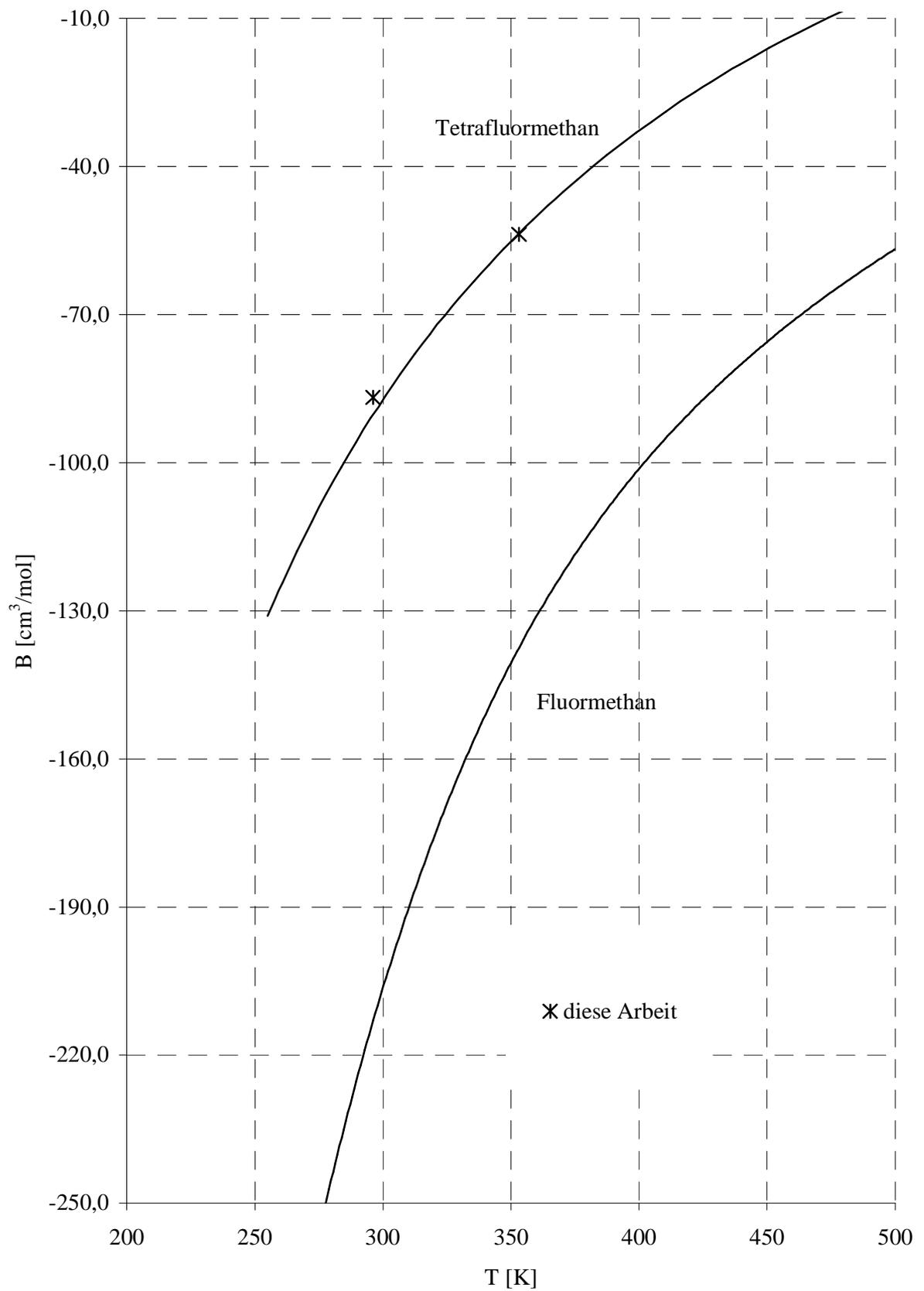


Abbildung 6.12: Virialkoeffizienten Mischung Tetrafluormethan - Fluormethan

### 6.3.8 Trifluormethan - Difluormethan ( $\text{CHF}_3/\text{CH}_2\text{F}_2$ )

Die ermittelten Mischvirialkoeffizienten liegen in der Mitte zwischen beiden Einzelgasen. Damit zeigen sie einen normalen Verlauf, wie er für Mischungen zweier Dipolmoleküle zu erwarten ist.

**Tabelle 6.49: Übersicht der Messergebnisse für Trifluormethan - Difluormethan**

Temperatur [K]	B [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Fehler [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
296,15	-255,1	$\pm 1,1$
353,15	-159,0	$\pm 0,7$
463,15	-76,0	$\pm 0,7$

**Tabelle 6.50: Messungen Trifluormethan - Difluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch $\text{CHF}_3$	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	$B_{\text{Mess}}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
konstant	0,594	3,9867	3,5907	681,0	-242,52	-255,8
konstant	0,594	3,3097	3,0204	522,5	-241,40	-253,5
konstant	0,594	3,0529	3,1432	386,9	-241,61	-253,9
konstant	0,397	3,9992	3,3094	679,2	-266,23	-257,3
konstant	0,397	3,7431	3,6217	522,5	-265,07	-254,9
variabel	0,400	0,9933	4,1527	640,8	-264,50	-254,5
variabel	0,400	0,9946	3,4024	492,9	-264,65	-254,8
variabel	0,400	0,9954	2,8255	379,2	-264,59	-254,6
variabel	0,592	0,9852	3,8656	641,9	-242,58	-255,4
variabel	0,592	0,9874	3,1803	493,8	-242,68	-255,6
variabel	0,592	0,9877	2,5654	361,5	-242,59	-255,4
					Mittelwert:	-255,1
					Stabw.:	$\pm 1,1$

**Tabelle 6.51: Messungen Trifluormethan - Difluormethan 80 °C (353,15 K)**

Seite	Molenbruch CHF <sub>3</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,408	561,1	823,9	532,4	-165,5	-159,2
konstant	0,408	508,9	763,3	456,2	-165,6	-159,5
konstant	0,408	507,3	739,8	354,6	-165,5	-159,1
variabel	0,408	488,9	527,2	553,3	-164,6	-157,4
variabel	0,408	613,5	647,9	482,1	-165,7	-159,6
variabel	0,408	523,5	597,0	512,0	-165,9	-160,0
konstant	0,592	441,1	708,6	512,0	-152,3	-159,3
konstant	0,592	599,9	828,1	442,3	-152,0	-158,5
konstant	0,592	658,4	862,1	368,6	-152,1	-158,9
variabel	0,592	436,9	500,1	528,4	-152,2	-159,0
variabel	0,592	487,6	551,0	484,1	-152,0	-158,6
variabel	0,592	501,6	593,7	327,2	-152,4	-159,5
					Mittelwert:	-159,0
					Stabw.:	± 0,7

**Tabelle 6.52: Messungen Trifluormethan - Difluormethan 190 °C (463,15 K)**

Seite	Molenbruch CHF <sub>3</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,409	496,7	792,1	496,8	-79,9	-76,5
konstant	0,409	436,7	744,2	436,9	-79,8	-76,3
konstant	0,409	476,4	764,9	448,2	-79,9	-76,4
variabel	0,408	367,3	566,4	557,3	-79,4	-75,3
variabel	0,408	601,7	749,9	514,0	-79,4	-75,5
variabel	0,408	634,2	780,5	465,7	-80,1	-76,8
variabel	0,604	589,8	742,0	550,3	-71,7	-75,7
variabel	0,604	527,6	701,2	489,1	-72,1	-76,5
variabel	0,604	697,2	832,5	473,1	-72,9	-78,1
konstant	0,600	551,8	828,1	539,4	-72,1	-76,0
konstant	0,600	526,2	808,1	532,9	-71,9	-75,7
konstant	0,600	618,8	868,0	437,3	-72,2	-76,4
					Mittelwert:	-76,0
					Stabw.:	± 0,7

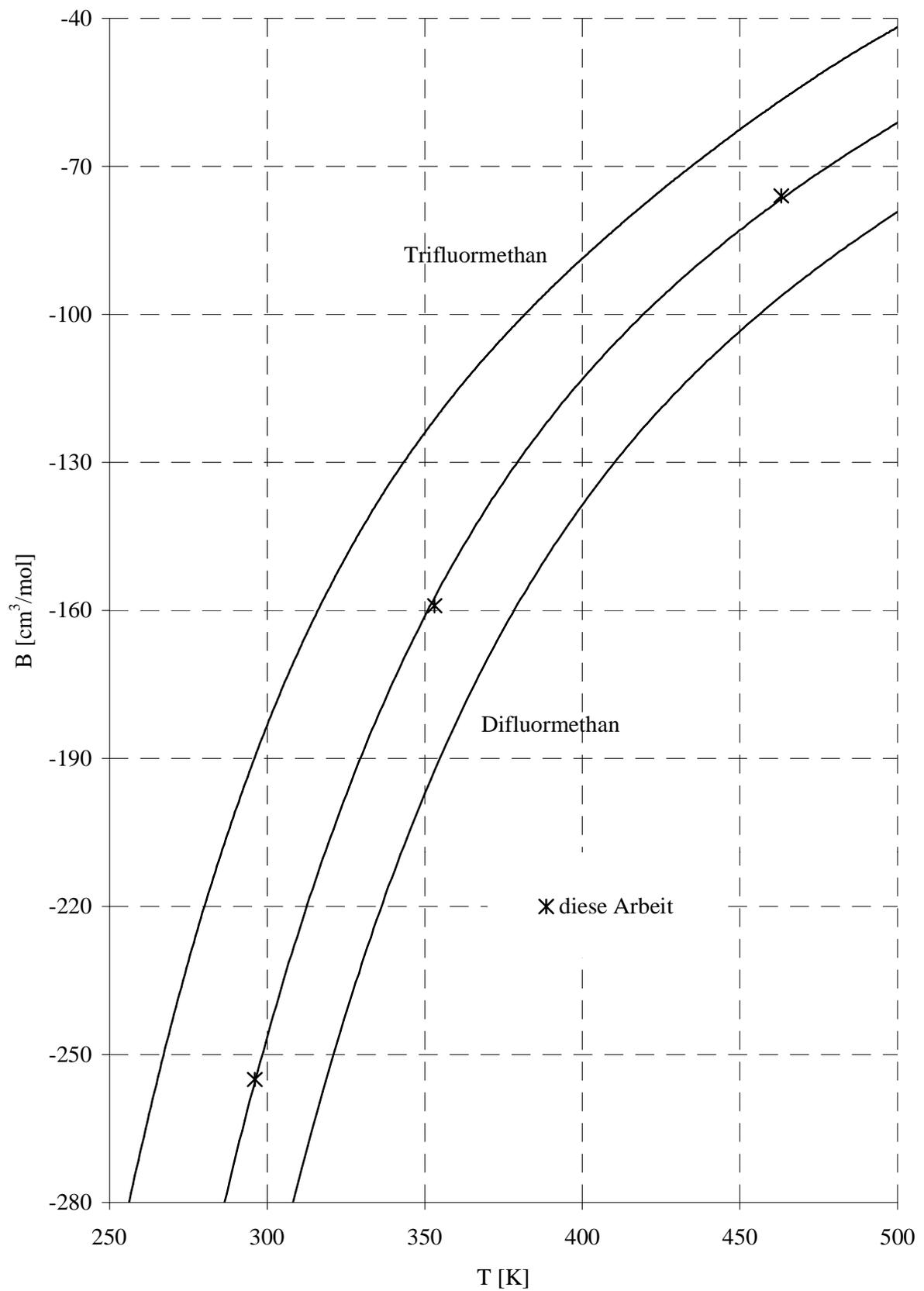


Abbildung 6.13: Virialkoeffizienten Mischung Trifluormethan - Difluormethan

### 6.3.9 Trifluormethan - Fluormethan ( $\text{CHF}_3/\text{CH}_3\text{F}$ )

Die beiden ermittelten Werte für diese Mischung liegen erstaunlich weit außerhalb beider Einzelgase (Abbildung 6.14).

**Tabelle 6.53: Übersicht der Messergebnisse für Trifluormethan - Fluormethan**

Temperatur [K]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Fehler [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
296,15	-274,3	$\pm 0,7$
353,15	-162,3	$\pm 0,5$

**Tabelle 6.54: Messungen Trifluormethan - Fluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch $\text{CHF}_3$	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	$B_{\text{Mess}}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
variabel	0,397	0,9946	4,0419	687,0	-238,7	-274,0
variabel	0,397	0,9952	3,3152	528,7	-238,6	-273,8
variabel	0,397	0,9953	2,7622	406,7	-239,2	-275,0
konstant	0,402	4,0046	3,6140	692,7	-239,3	-275,1
konstant	0,402	3,9996	4,3391	532,8	-238,9	-274,2
konstant	0,400	3,3235	3,5899	409,9	-238,2	-274,8
konstant	0,590	3,9999	3,6768	687,3	-235,8	-274,8
konstant	0,590	3,9805	4,3604	528,7	-235,0	-273,2
konstant	0,590	3,3058	3,5922	406,7	-235,4	-274,0
variabel	0,605	0,9985	4,0098	690,2	-234,7	-274,0
variabel	0,605	0,9995	3,2985	530,4	-235,4	-275,6
variabel	0,605	0,9976	2,7479	410,6	-234,6	-273,8
					Mittelwert:	-274,3
					Stabw.:	$\pm 0,7$

Tabelle 6.55: Messungen Trifluormethan - Fluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CHF <sub>3</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,501	509,7	768,4	508,5	-146,1	-161,9
konstant	0,501	387,2	650,1	431,3	-145,9	-161,6
konstant	0,501	428,6	664,2	331,7	-146,0	-161,7
variabel	0,502	432,4	495,6	519,5	-146,0	-161,8
variabel	0,502	562,0	624,7	418,4	-146,3	-162,4
variabel	0,502	536,7	618,0	347,1	-146,7	-163,2
konstant	0,590	444,4	718,0	536,9	-144,4	-162,3
konstant	0,590	369,6	633,6	432,3	-144,9	-163,3
konstant	0,590	534,5	754,0	331,7	-144,6	-162,8
variabel	0,595	613,6	642,2	554,8	-144,3	-162,5
variabel	0,595	636,0	681,3	450,7	-144,2	-162,1
variabel	0,595	615,9	683,4	355,6	-144,4	-162,5
variabel	0,407	611,8	642,2	540,4	-147,0	-161,9
variabel	0,407	613,5	660,4	456,2	-146,9	-161,7
variabel	0,407	574,8	652,1	335,7	-147,1	-162,1
konstant	0,407	502,4	774,7	571,3	-147,0	-161,8
konstant	0,407	496,6	742,9	442,3	-147,5	-162,9
konstant	0,407	473,9	705,4	349,6	-147,1	-162,0
					Mittelwert:	-162,3
					Stabw.:	± 0,5

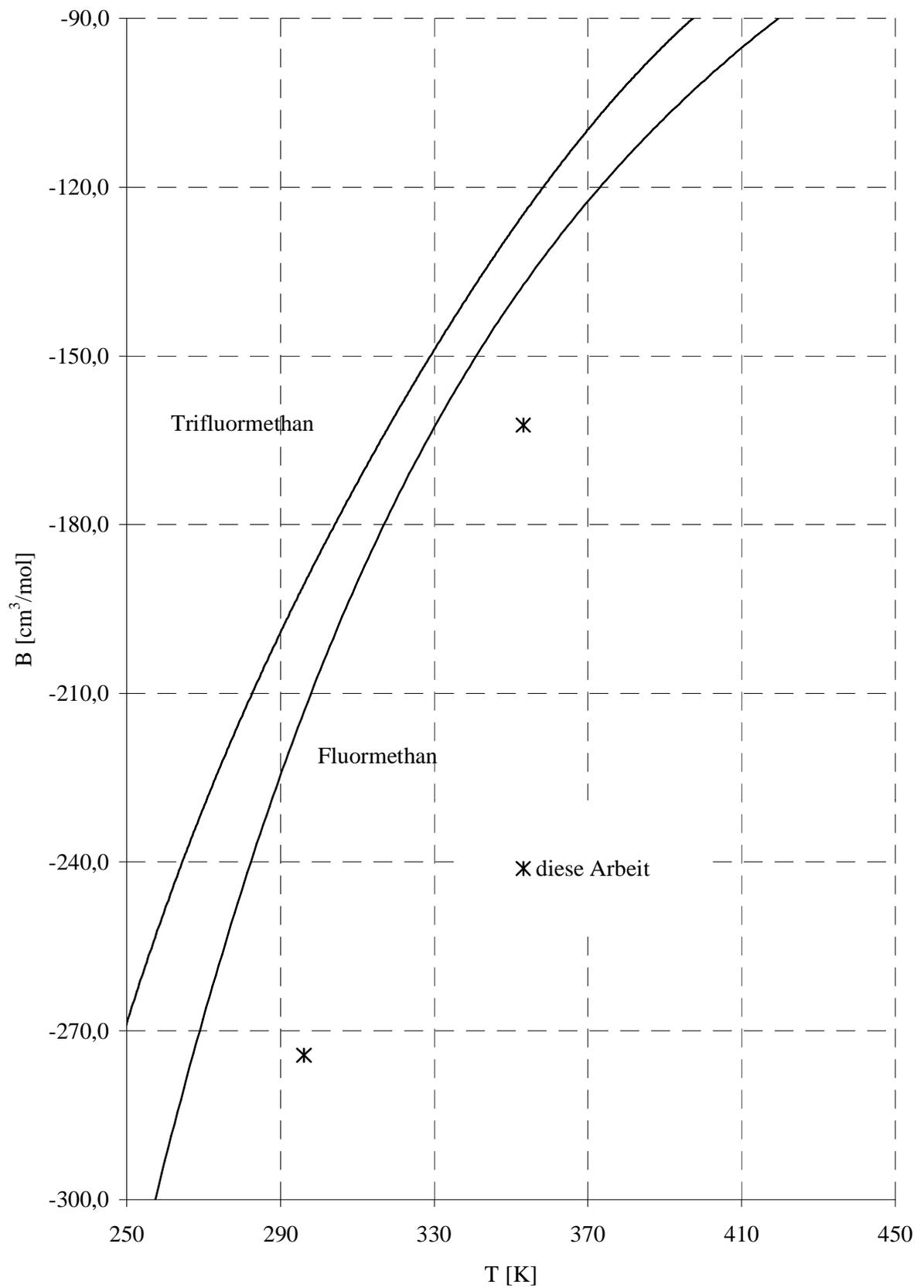


Abbildung 6.14: Virialkoeffizienten Mischung Trifluormethan - Fluormethan

### 6.3.10 Difluormethan - Fluormethan ( $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CH}_3\text{F}$ )

Die Mischvirialkoeffizienten zeigen einen leicht zum Difluormethan verschobenen Verlauf (Abbildung 6.15).

**Tabelle 6.56: Übersicht der Messergebnisse für Difluormethan - Fluormethan**

Temperatur [K]	B [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	Fehler [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
296,15	-282,8	$\pm 0,5$
353,15	-176,9	$\pm 1,2$

**Tabelle 6.57: Messungen Difluormethan - Fluormethan 23 °C (296,15 K)**

Seite	Molenbruch $\text{CF}_2\text{H}_2$	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	$B_{\text{Mess}}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	$B_{12}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
konstant	0,402	3,9974	3,3453	682,3	-262,4	-283,9
konstant	0,402	3,5211	3,2196	524,9	-261,4	-281,9
konstant	0,402	2,9527	2,716	403,7	-261,9	-282,9
variabel	0,400	0,9899	4,3582	689,2	-261,6	-282,7
variabel	0,400	0,9939	3,5642	530,2	-261,7	-282,8
variabel	0,400	0,9957	2,9509	407,8	-261,5	-282,5
variabel	0,588	0,9969	4,5852	682,3	-280,0	-282,7
variabel	0,588	0,9985	3,7405	524,9	-280,5	-283,6
variabel	0,588	0,9937	3,0724	403,7	-280,0	-282,6
konstant	0,599	4,3354	3,6965	692,7	-281,1	-282,8
konstant	0,599	3,8654	3,6455	532,8	-281,0	-282,7
konstant	0,599	3,2154	3,0448	409,9	-280,8	-282,3
					Mittelwert:	-282,8
					Stabw.:	$\pm 0,5$

Tabelle 6.58: Messungen Difluormethan - Fluormethan 80 °C (353,15 K)

Seite	Molenbruch CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Starthöhe [mm]	Endhöhe [mm]	Druck [Torr]	B <sub>Mess</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	B <sub>12</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]
konstant	0,503	376,3	671,6	526,9	-171,5	-176,3
konstant	0,503	508,2	757,4	414,6	-170,5	-174,6
konstant	0,503	550,6	769,3	314,8	-171,9	-177,1
variabel	0,500	454,1	500,6	534,9	-171,4	-176,4
variabel	0,500	690,2	725,4	414,4	-171,8	-177,4
variabel	0,500	741,1	780,2	362,1	-172,6	-178,9
variabel	0,409	345,6	408,5	560,8	-165,5	-175,2
variabel	0,409	730,0	765,8	398,4	-166,3	-177,0
variabel	0,409	729,2	783,9	307,8	-166,0	-176,3
konstant	0,409	403,8	684,8	510,0	-166,7	-177,8
konstant	0,409	449,2	702,7	414,9	-166,4	-177,2
konstant	0,409	544,6	761,6	314,8	-166,9	-178,2
					Mittelwert:	-176,9
					Stabw.:	± 1,2

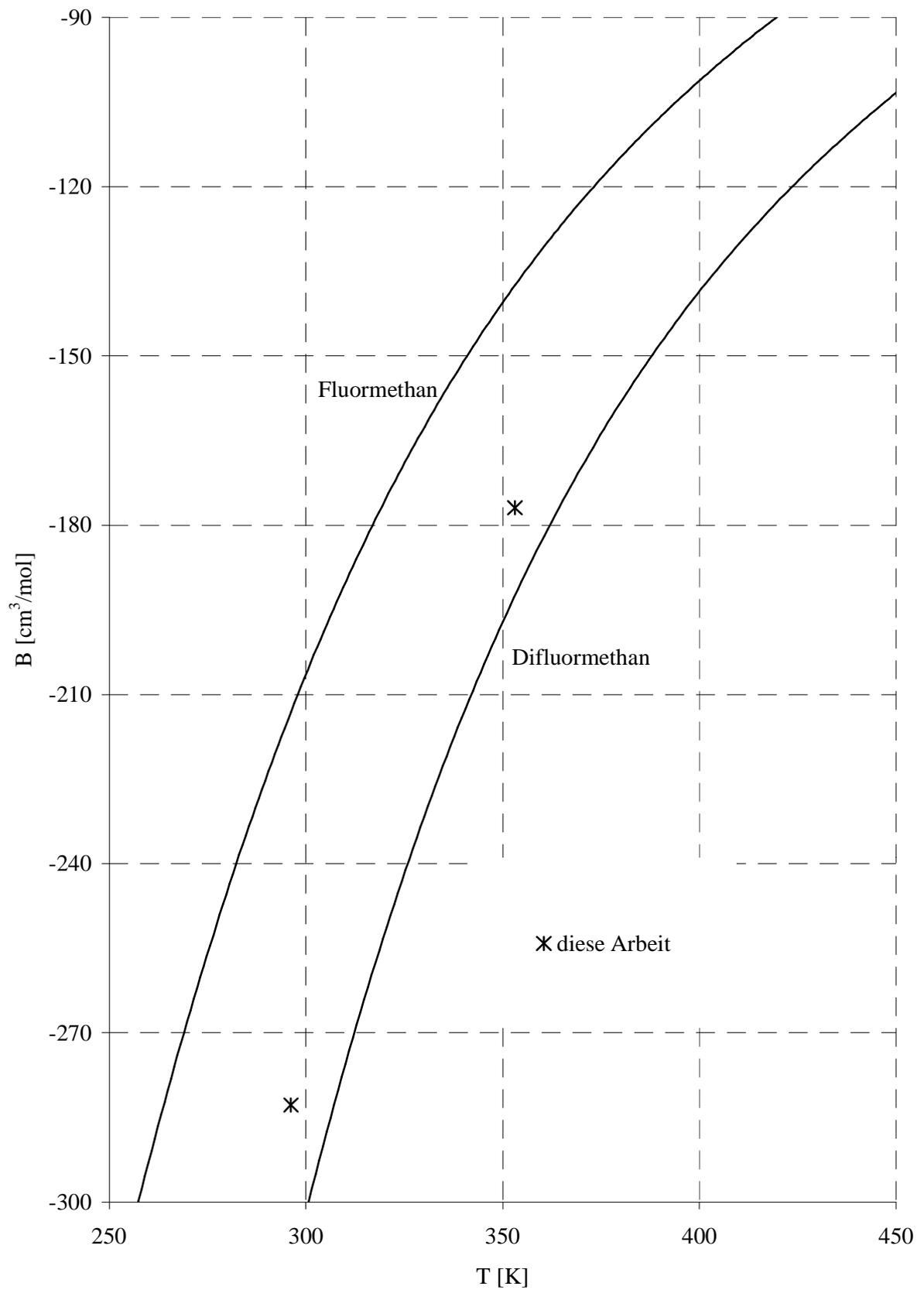


Abbildung 6.15: Virialkoeffizienten Mischung Difluormethan - Fluormethan

## 7 Diskussion

Bei Untersuchungen der Virialkoeffizienten fluorierter Kohlenwasserstoffe zeigte sich ein ungewöhnliches Verhalten. Die Mischvirialkoeffizienten lagen nicht wie erwartet zwischen den Virialkoeffizienten der reinen Gase. Ergebnisse von D.R. Douslin (vgl. Douslin 1967) zeigen, dass die Virialkoeffizienten der Mischung Methan-Tetrafluormethan oberhalb von 400 K außerhalb der durch die reinen Komponenten gegebenen Werte liegen (siehe Abbildung 6.6). Weitere ungewöhnliche Mischvirialkoeffizienten wurden bei Messungen der Mischung R134a - R 152a ( $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$  /  $\text{CH}_3-\text{CHF}_2$ ) in unserer Arbeitsgruppe von J. Hauck (vgl. Hauck 1991) festgestellt. Die Werte liegen unterhalb 360 K unter den Virialkoeffizienten beider Einzelkomponenten.

Für dieses Verhalten gibt es bisher keine gesicherte Erklärung. Die Vermutung, dass Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen, scheint aufgrund der Natur der Gase nahe liegend. Der Einfluss solcher gerichteter Wasserstoffbrücken kann nur durch die Untersuchung einfacher fluorierter Kohlenwasserstoffe aufgeklärt werden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Virialkoeffizienten aller fluorierten Methane sowie Methan selbst und aller binären Mischungen untersucht.

Zuerst wurden die Virialkoeffizienten der Reinkomponenten bestimmt. Für Methan und Tetrafluormethan lagen bereits sehr viele Daten aus der Literatur vor. Die Messergebnisse wurden deshalb auch zur Beurteilung der Messgenauigkeit der Apparaturen benutzt. Sie bestätigen durch ihre sehr gute Übereinstimmung mit den in der Literatur vorhandenen Werten die Funktionstüchtigkeit und Genauigkeit der Apparaturen (Abbildung 6.1 u. 6.2).

Für die anderen Gase war die Datenlage nicht so eindeutig. Bei den Einzelgasen waren vor allem die Verläufe der Virialkoeffizienten von Trifluor- und Difluormethan nicht genau zu bestimmen. Für Trifluormethan waren nur im Temperaturbereich oberhalb von 296,15 K genügend Messdaten vorhanden. Darunter gab es nur zwei Quellen (vgl. Gehrman 1979 und Lange 1970), die zwei mögliche Verläufe im Bereich von 300 K bis 200 K zulassen. Die Werte einer dritten Quelle (vgl. Lide 1992) stellten sich als glattgerechnete Werte der bisherigen Literaturwerte heraus und geben somit die Werte von R. Gehrman für tiefe Temperaturen wieder. Sie wurden deshalb in der Diskussion nicht berücksichtigt.

Die gemessenen Virialkoeffizienten dieser Arbeit stützen den Kurvenverlauf, der die Daten von H.B. Lange beschreibt (Abbildung 6.3). Parallel zu den Messungen dieser Arbeit wurden von B. Steger (vgl. Steger 2001) Tieftemperaturmessungen in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Seine Werte für Trifluormethan bestätigen ebenfalls diesen Verlauf im Bereich unter 296,15 K. Für den Bereich zwischen 296,15 K und 330 K liegen mehrere Literaturdaten vor. Die beiden Messpunkte von H. Sutter aus einer Publikation von 1967 (vgl. Sutter 1967) wurden von ihm selbst 1970 in einer weiteren Publikation (vgl. Sutter 1970) korrigiert. Diese korrigierten Werte fügen sich sehr viel besser in den Kurvenverlauf ein. Die Werte von W.S. Haworth (vgl. Haworth 1971) scheinen dagegen etwas zu tief zu liegen.

Durch die Messungen konnte der Temperaturbereich für Trifluormethan bis 463,15 K erweitert und mit Hilfe der Werte von B. Steger der Verlauf der Virialkoeffizienten eindeutig geklärt werden.

Für Difluormethan lagen in der Literatur neuere Daten von T. Hozumi (vgl. T. Hozumi 1994) und Z.Y. Qian (vgl. Qian 1993) vor. Im Bereich um 350 K stimmen besonders die Werte von Qian mit dem Verlauf der Virialkoeffizienten dieser Arbeit gut überein. Die älteren Daten von J. Dymond (vgl. Dymond 1980) und P.G.T. Fogg (vgl. Fogg 1953) sind zu negativ. Durch die Messdaten von B. Steger (vgl. Steger 2001) wurde der Temperaturbereich bis 251 K erweitert (Abbildung 6.4).

Der Verlauf der Virialkoeffizienten für Fluormethan (Abbildung 6.5), der schon durch die bisherigen Literaturdaten innerhalb der Messfehler gut zu bestimmen war, wurde durch die Messdaten dieser Arbeit bestätigt und bis 463,15 K nach oben erweitert.

Für die Virialkoeffizienten der binären Mischungen dieser Gase gibt es nur sehr wenige Daten aus der Literatur. Die Mischung Methan-Tetrafluormethan wurde von D.R. Douslin (vgl. Douslin 1967) und E.M. Dantzler Siebert (vgl. Dantzler 1971) untersucht (Abbildung 6.6). Ihre Werte liegen im Vergleich zu den Werten der vorliegenden Arbeit innerhalb der Messfehler auf einer Kurve. Nur ein Wert von Dantzler bei 298,15 K ist zu negativ. Der Verlauf der Mischvirialkoeffizienten zeigt ein ungewöhnliches Verhalten. Sie liegen nicht zwischen den beiden Reinkomponenten, sondern sind zum Methan hin verschoben. Bei 370 K kreuzt die Mischungskurve sogar die Methankurve. Dieses Verhalten wird augenscheinlich beim Kreuzungspunkt (ca. 530 K) der beiden Reinkomponenten. Hier haben beide Gase den gleichen Virialkoeffizienten. Der Mischvirialkoeffizient liegt ca.  $7 \text{ cm}^3$  über dem Virialkoeffizienten der Einzelgase.

Literaturdaten für die weiteren Methan-Mischungen waren bisher nicht vorhanden. Die ermittelten Virialkoeffizienten zeigen bei all diesen Mischungen eine deutliche Verschiebung der Kurve zu den Virialkoeffizienten des Methans. Eine Kreuzung der Kurven wie bei der Mischung Methan-Tetrafluormethan lässt sich nicht beweisen. Die Kurvenverläufe zeigen aber mit zunehmender Temperatur eine deutliche Tendenz zur Annäherung an die Virialkoeffizienten des Methans.

Für die Mischungen von Tetrafluormethan gab es bisher nur für Tetrafluormethan-Trifluormethan eine Quelle aus der Literatur (vgl. Lange 1970). Die Daten passen sich nicht in den Kurvenverlauf der Messwerte dieser Arbeit ein (Abbildung 6.10). Für eine Klärung des Verlaufs müssen weitere Messungen durchgeführt werden.

Die Mischungen von Tetrafluormethan zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Methanmischungen. Die Mischvirialkoeffizienten sind deutlich zum Tetrafluormethan hin verschoben. Aber im Unterschied zu den Methanmischungen nähern sie sich nicht mit zunehmender Temperatur an, sondern entfernen sich vom Verlauf der Virialkoeffizienten des Tetrafluormethans.

Die Tatsache, dass alle Mischvirialkoeffizienten zum unpolaren Mischungspartner hin verschoben sind, kann darauf zurückgeführt werden, dass die polaren Kräfte der drei Mischungspartner nicht oder nur wenig mit dem unpolaren Methan bzw. Tetrafluormethan wechselwirken. Dies führt dazu, dass dieser Anteil an den zwischenmolekularen Kräften nahezu wegfällt. Der Verlauf der Mischvirialkoeffizienten wird dadurch hauptsächlich vom unpolaren Mischungspartner bestimmt.

Die Virialkoeffizienten der Mischung Trifluormethan-Difluormethan zeigen im Vergleich zu den zuvor besprochenen Mischungen einen unspektakulären, nur wenig von der Mitte zum Difluormethan verschobenen Verlauf. Bei der Mischung Fluormethan-Difluormethan ist diese Abweichung von der Mitte deutlicher zu beobachten.

Interessanter scheint dagegen das Verhalten der Mischung aus Trifluormethan und Fluormethan. Der Mischvirialkoeffizient liegt weit unterhalb der Virialkoeffizienten der Einzelgase. Eine solche große Abweichung wurde bisher bei keiner Mischung beobachtet, auch nicht bei der bereits erwähnten Mischung R134a - R152a ( $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3 / \text{CH}_3-\text{CHF}_2$ ).

Aus den Verläufen der Mischvirialkoeffizienten lässt sich auf den ersten Blick keine Aussage über die Art der zusätzlichen attraktiven oder repulsiven Faktoren treffen. Es ist jedoch offensichtlich, dass die Konfigurationen der einzelnen Moleküle Einfluss auf die Wechselwirkung und somit auf die Virialkoeffizienten haben. Für Methan und Difluormethan liegen Untersuchungen über die bevorzugten Konfigurationen möglicher Moleküldimere vor (vgl. Rowley 1999). In dieser Arbeit wurden *ab initio* Rechnungen auf site-site-Potentiale umgerechnet. Für ein modifiziertes Morse-Potential wurden verschiedene Konfigurationen gerechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung über die Tetraederflächen (face-face) mit einer Potentialtiefe von  $-0,3$  kcal/mol die stabilste Orientierung darstellt. Mit abnehmender Stabilität folgen die Konfigurationen Fläche-Kante (face-edge), Fläche-Spitze (face-spike), Kante-Spitze (edge-spike), Kante-Kante (edge-edge) und Spitze-Spitze (spike-spike). Dabei stellen die C-H-Wechselwirkungen den dominanten Teil der attraktiven Potentiale dar. Die H-H-Wechselwirkung scheint nahezu neutral bis leicht repulsiv zu sein. Aufgrund des größeren Abstandes spielt die C-C-Wechselwirkung nur eine untergeordnete Rolle. Auch das Verhältnis von 8:1 zugunsten der C-H-Wechselwirkungen erklärt diesen geringeren Einfluss.

Diese Untersuchungen lassen jedoch keine genauen Rückschlüsse auf die Konfigurationen der Dimere der anderen Mischungen zu. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die Wechselwirkung über die Flächen bevorzugt werden.

Im Falle der Beteiligung von Wasserstoffbrücken müssten für die Methan-Fluormethan-Mischung die Wechselwirkungen über Fläche-Spitze- bzw. Spitze-Spitze-Konfiguration über die Fluorspitze des Fluormethans erfolgen. Ähnliches gilt auch für die Tetrafluormethan-Trifluormethan-Mischung. Für die Difluormethan-Mischungen mit Methan und Tetrafluormethan kann angenommen werden, dass die Wechselwirkung mit jeweils den komplementären Kanten bevorzugt wird, d.h. Methan mit der F-F-Kante und Tetrafluormethan mit der H-H-Kante des Difluormethans.

Einen Hinweis auf das Wechselwirkungsverhalten des Difluormethans erhält man aus Untersuchungen von P. Jedlovsky und M. Mezei (vgl. Jedlovsky 1999). In ihrer Arbeit untersuchten die Autoren die Wechselwirkungskonfigurationen des Difluormethans in der Flüssigphase mit Hilfe computergestützter Monte Carlo-Simulationen. Für diese Berechnungen verwenden sie ein modifiziertes Potter-Tildesley-Burgess-Rogers (PTBR)-Potentialmodell. Die Potentialfläche dieses Modells weist zwei unterschiedliche Minima auf, die zwei bevorzugten Dimerkonfigurationen zugeordnet werden. Bei der stabilsten Orientierung mit  $-5,952$  kJ/mol stehen sich die Fläche mit zwei Fluor- und einem Wasserstoffatom und die Fläche mit zwei Wasserstoff- und einem Fluoratom gegenüber. Die drei H-F-Atompaare stehen sich direkt gegenüber ( $R_{\text{HF}} = 2,6 \text{ \AA}$ , Winkel =  $106^\circ$ ). Der Winkel der beiden Dipolmomente beträgt bei dieser Orientierung  $106^\circ$ , das ein Indiz dafür ist, dass Quadrupolkräfte eine größere Rolle als Dipolkräfte spielen. Das zweite Minimum bei  $-5,124$  kJ/mol beschreibt die Konfiguration, bei der sich je ein Wasserstoffatom auf „Lücke“ zu den Fluoratomen des anderen Partners orientiert. Bei dieser Orientierung stehen die Dipole antiparallel zueinander. Es bilden sich somit vier H-F-Wechselwirkungen ( $R_{\text{HF}} = 2,7 \text{ \AA}$ , Winkel =  $120^\circ$ ), bei denen sich je zwei Fluoratome ein Wasserstoffatom „teilen“.

In weiteren Untersuchungen über die Wechselwirkung und Orientierung der direkten Nachbaratome zeigen die Autoren, dass es zumindest in der Flüssigphase zu einer Bevorzugung der „head-to-tail“-Anordnung kommt, um eine möglichst dichte Packung zu erreichen. Bei beiden geometrischen Verhältnissen stehen sich die Wasserstoff- und Fluoratome nicht linear gegenüber. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Dimere keine oder nur sehr verdrehte Wasserstoffbrücken ausbilden.

Aus diesen Untersuchungen lassen sich jedoch keine Aussagen über die Wechselwirkungsverhältnisse der Difluormethan-Trifluormethan- und Difluormethan-Fluormethan-Mischungen treffen. Die Konfiguration wird bei diesen Mischungen durch die Orientierung der Dipolmomente und die sterische Anordnung bestimmt. Dieses Zusammenspiel lässt sich jedoch nicht genau vorhersagen.

Bei der auffälligsten Mischung Trifluormethan-Fluormethan scheinen sich die dipolaren und die „normalen“ Wechselwirkungen über die Fläche zu Gunsten der attraktiven Kräfte zu überlagern.

Zur genaueren Aufklärung müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der Bestimmung zwischenmolekularer Potentiale begonnen. Im folgenden Kapitel wird dies für die Parameter der Stockmayer-Potentiale für die drei polaren Gase beschrieben.

## 8 Zwischenmolekulare Kräfte

Zwischenmolekulare Kräfte bestimmen viele makro- und mikroskopische Eigenschaften der Materie. Sie sind für ihren Aggregatzustand, ihre Wechselwirkung und ihr physikalisch-chemisches Verhalten verantwortlich. Zur mathematischen Beschreibung der zwischenmolekularen Kräfte werden im allgemeinen Potentialmodelle herangezogen.

Zu Beginn der Potentialforschung behalf man sich mit semiempirisch konstruierten Modellen, die den abstandsabhängigen Verlauf der Anziehungs- und Abstoßungskräfte sinnvoll beschreiben. Ein klassisches Beispiel ist das Lennard-Jones-Potential.

Um nun etwas über die zwischenmolekularen Kräfte bzw. das Potential zu erfahren, betrachtet man z.B. die differentiellen und integralen Streuquerschnitte bei Molekularstrahlexperimenten, spektroskopische Untersuchungen, die Transportgrößen Diffusion, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität, die Virialkoeffizienten sowie die Flüssig- und Festkörpereigenschaften.

Für viele dieser Größen sind Beziehungen zum zwischenmolekularen Potential abgeleitet. Besonders für die Virialkoeffizienten erhält man eine einfache Beziehung für ein isotropes Potential aus der Statistik (vgl. Schäfer 1960):

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} (1 - \exp(-U(r)/kT)) r^2 dr \quad (8.1)$$

Für ein anisotropisches Potential verallgemeinert sich diese Beziehung unter Berücksichtigung der Molekülorientierung:

$$B(T) = \frac{N_A}{4} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} (1 - \exp(-U(r)/kT)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 d\Phi \cdot r^2 dr \quad (8.2)$$

Zur Ermittlung eines gültigen Potentials werden die Virialkoeffizienten eines Gases oder Gasgemisches mit denkbaren Potentialmodellen berechnet und anschließend mit experimentell ermittelten Daten verglichen. Ein solches Potentialmodell, das die Virialkoeffizienten über einen großen Temperaturbereich genügend gut beschreibt, ist nicht automatisch auch dazu in der Lage, andere Größen (z.B. Viskositäten) ausreichend zu beschreiben. Um ein Potentialmodell zu ermitteln, das die „wahren“ zwischenmolekularen Wechselwirkungen wiedergibt, ist es unerlässlich, andere experimentelle und theoretische Daten in einem „multi-property-fit“ einzubeziehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Shokry M. Saad (Nuclear Research Center, Atomic Energy Authority, Cairo, Egypt) die Potentialparameter für das Stockmayer-(n-6)-Potential für die Gase mit polarem Charakter bestimmt, bei denen genügend Daten über einen großen Temperaturbereich vorliegen. In einer früheren Publikation (vgl. Schramm 2000) wurden bereits die zwischenmolekularen Potentiale von Methan und Tetrafluormethan untersucht.

## 8.1 Potentialmodelle

Das Lennard-Jones-Potential ist in seiner ursprünglichen Version ein (12-6)-Potential und setzt sich aus einem attraktiven Teil mit  $r^{-6}$ - und einem repulsiven Teil mit empirischer  $r^{-12}$ -Abhängigkeit zusammen.

$$U(r) = \varepsilon \left( \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right) \quad (8.3)$$

oder auch

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (8.4)$$

mit  $\sigma = 2^{\frac{1}{6}} r_{\min}$

Dieses Modell beinhaltet nur zwei gasabhängige Parameter. Mit  $\sigma$  wird die Nullstelle des Potentials bezeichnet. Das Modell kann aber auch mit dem Minimumabstand  $r_{\min}$  am tiefsten Punkt des Potentials beschrieben werden.  $\varepsilon$  bezeichnet die Tiefe des Potentialtopfes.

Für Argon wurden in den sechziger Jahren die Potentialparameter  $\varepsilon$  und  $r_{\min}$  (oder  $\sigma$ ) so bestimmt, dass sich Virialkoeffizienten und einige Fest- und Flüssigkeitseigenschaften recht gut beschreiben ließen. Bei molekularen Gasen dagegen zeigt sich die ungenügende Flexibilität des (12-6)-Potentials, da die Virialkoeffizienten nicht oder nur in einem engen Temperaturbereich ausreichend gut beschrieben werden. Die Krümmung der  $B(T)$ -Kurve ist außerhalb dieses Bereichs oft zu flach.

Wird nun die erste Potenz variabel gestaltet, erhält man ein anpassungsfähigeres Potentialmodell. Das flexiblere Lennard-Jones-(n-6)-Potential lässt sich besser an experimentelle Daten fitten.

$$U(r) = \left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{6}{n-6}} \cdot \frac{n}{(n-6)} \varepsilon \left( \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right) \quad (8.5)$$

Aber auch dieses Modell stößt an seine Grenzen, sobald die B(T)-Kurve sehr stark gekrümmt ist. In diesem Fall müsste man für n sehr hohe, unrealistische Werte (z.B. CF<sub>4</sub> mit n=140 (vgl. Sommer 1987)) einsetzen. Abbildung 8.1 zeigt den Potentialverlauf des reduzierten LJ-(n-6)-Potentials bei unterschiedlichen n.

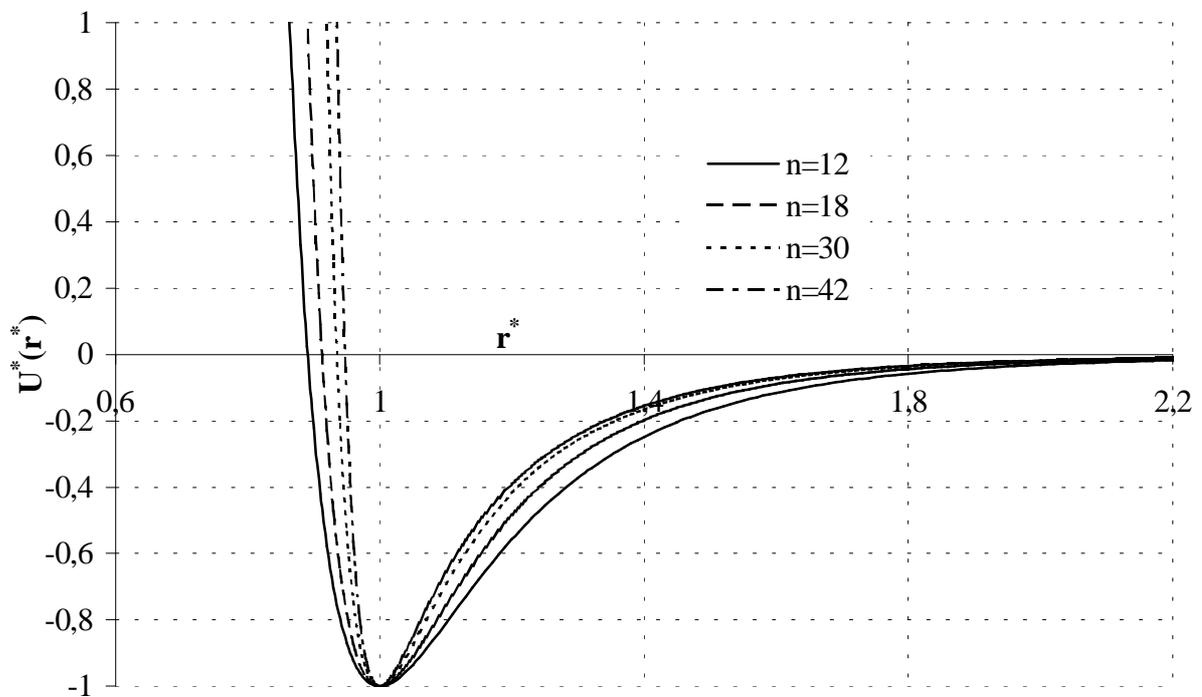


Abbildung 8.1: Lennard-Jones-(n-6)-Potential

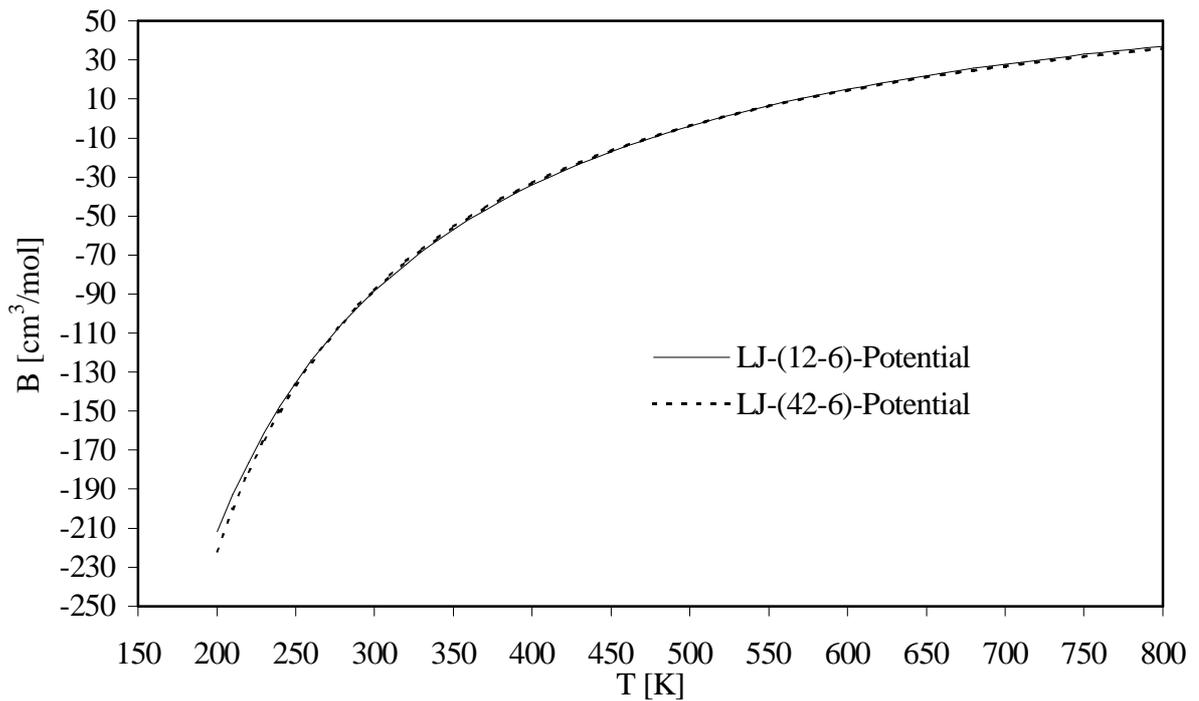


Abbildung 8.2: Verlauf des Virialkoeffizienten von  $\text{CF}_4$  mit LJ-(12-6)- und -(42-6)-Potential

Der Verlauf der Virialkoeffizienten in Abbildung 8.2 zeigt, dass der Einfluss durch die Erhöhung von  $n$  nur sehr gering ist. Die zwischenmolekularen Kräfte von polaren Molekülen können nur in Ausnahmefällen durch ein solches isotropes Potential beschrieben werden. Zur Beschreibung von anisotropen Potentialen wird dem Lennard-Jones-Potential ein Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterm hinzugefügt. So kann die relative Molekülorientierung berücksichtigt werden. Man erhält das Stockmayer-Potential:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \Phi) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} g(\theta_1, \theta_2, \Phi) \quad (8.6)$$

mit

$$g(\theta_1, \theta_2, \Phi) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \Phi \quad (8.7)$$

Für die Gase Trifluor-, Difluor- und Fluormethan wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Shokry Saad die Potentialparameter für das Stockmayer-Potential bestimmt. Im weiteren Verlauf wird Stockmayer mit SM abgekürzt.

## 8.2 Überprüfung von Potentialmodellen

Will man die Parameter eines Potentials bestimmen, geht man zu universellen reduzierten Größen über. Für das Stockmayer-Potential gilt:

$$t^* = \frac{\mu^2}{\varepsilon r_{\min}^3}, T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \text{ und } r^* = \frac{r}{r_{\min}} \quad (8.8)$$

Daraus folgt für den reduzierten Virialkoeffizienten:

$$B^*(T^*, t^*) = \frac{B(T)}{b_0} \quad (8.9)$$

mit

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A r_{\min}^3 \quad (8.10)$$

Dieser reduzierte Virialkoeffizient ist für verschiedene  $t^*$  als Funktion der reduzierten Temperatur  $T^*$  in verschiedenen Arbeiten, z.B. (vgl. Hirschfelder 1964), tabelliert. Für diese Berechnungen wurden die berechneten Tabellen von T. Merz (vgl. Merz 1977) aus unserem Arbeitskreis benutzt. Dadurch wurde uns die Vierfachintegration der Gleichung (8.2) erspart. T. Merz benutzte zum Normieren des Abstandes nicht die Nullstelle  $\sigma$ , sondern den Minimumabstand  $r_{\min}$ .

Im ersten Schritt wird aus der Boyletemperatur des zu untersuchenden Gases und aus der reduzierten Boyletemperatur für ein beliebiges  $t^*$  die Potentialtiefe  $\varepsilon$ , die direkt aus Gleichung 8.8 hervorgeht, bestimmt:

$$\varepsilon/k = \frac{T_B}{T_B^*} \quad (8.11)$$

Zur Bestimmung von  $r_{\min}$  wird mit einem gemessenen Virialkoeffizienten und der aus Gleichung 8.11 bestimmten Potentialtiefe die entsprechende reduzierte Temperatur mit Gleichung 8.8 erhalten. Der verwendete Virialkoeffizient sollte weder zu nahe an der Boyletemperatur, noch zu weit entfernt von dieser liegen. Ein Messwert bei etwa der halben Boyletemperatur ist für diesen Zweck gut geeignet. In dieser Arbeit wurde der Messwert bei 353,15 K verwendet.

Mit Hilfe der Tabellen kann mit der reduzierten Temperatur der dazugehörige reduzierte Virialkoeffizient  $B^*(T^*, t^*)$  bestimmt werden. Aus den Gleichungen (8.9) und (8.10) lässt sich dann der Minimumabstand  $r_{\min}$  berechnen.

Für die hier untersuchten Gase sind die entsprechenden Boyletemperaturen nicht bekannt. Da sie bei allen drei Gasen zwischen 200 K und 400 K vom letzten Messpunkt entfernt sind, lassen sie sich auch nur sehr grob abschätzen. Deshalb wurde die oben beschriebene Prozedur für ein gewähltes  $t^*$  für verschiedene geschätzte Boyletemperaturen durchgeführt. Mit den so bestimmten Potentialparametern werden die nicht reduzierten Virialkoeffizienten bei den Temperaturen der gemessenen Virialkoeffizienten berechnet und mit diesen verglichen. Als Maßstab für die „richtige“ Boyletemperatur wurde die Abweichung der berechneten zu den gemessenen Virialkoeffizienten bei hohen Temperaturen gewählt. Dieses Verfahren wird für verschiedene Werte des reduzierten Dipolmomentes  $t^*$  durch ein von Dr. Shokry M. Saad modifiziertes Rechenprogramm automatisch durchgeführt.

Als Ergebnis erhält man für jedes Gas mehrere Datensätze, die die Boyletemperatur  $T_B$ , die Potentialtiefe  $\varepsilon$  und den Mindestabstand  $r_{\min}$  bzw. die daraus errechnete Nullstelle  $\sigma$  für jedes  $t^*$  enthalten. Die Potentialparameter wurden nicht nur für das SM-(12-6)-Potential, sondern auch für das SM-(24-6) Potential ermittelt. Diese Datensätze werden in den folgenden Tabellen 8.1 bis 8.6 dargestellt. Jeder Tabelle folgt eine Grafik (Abbildung 8.3 bis 8.8), die die Differenz der berechneten zu den experimentellen Virialkoeffizienten darstellt. Aus diesen Grafiken lässt sich der „beste“ Datensatz für die jeweiligen Potentiale ermitteln.

In den darauf folgenden Grafiken (Abbildung 8.9 bis 8.11) werden jeweils die besten der SM-(12-6)- und der SM-(24-6)-Potentiale für ein Gas gegenübergestellt.

**Tabelle 8.1: Potentialbestimmung SM-(12-6) für Fluormethan**

$t^*$		0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
$T_{\text{Boyle}}$ [K]		701	717	746	767	808	858
$\varepsilon/k$ [K]		201,9	197,6	193,4	185,0	179,5	175,9
$\sigma$ [pm]		552	531	500	473	441	408
T(K)	B(exp.)	B(cal.)-B(exp.)					
273,15	-260,0	24,9	20,7	15,7	8,0	1,3	-8,4
296,15	-212,1	11,7	9,8	6,8	3,7	-0,3	-4,4
322,75	-171,2	3,7	2,4	1,6	0	-0,5	-2,6
353,15	-138,0	0	0	0	0	0	0
372,78	-121,0	-0,8	-0,6	-0,4	-0,1	-0,4	-0,2
397,65	-102,9	-1,1	-0,9	-1,1	-0,5	0,6	0,5
422,71	-87,3	-1,8	-1,6	-1,0	-0,9	-0,2	0,6
463,15	-68,0	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	0,2	0,2

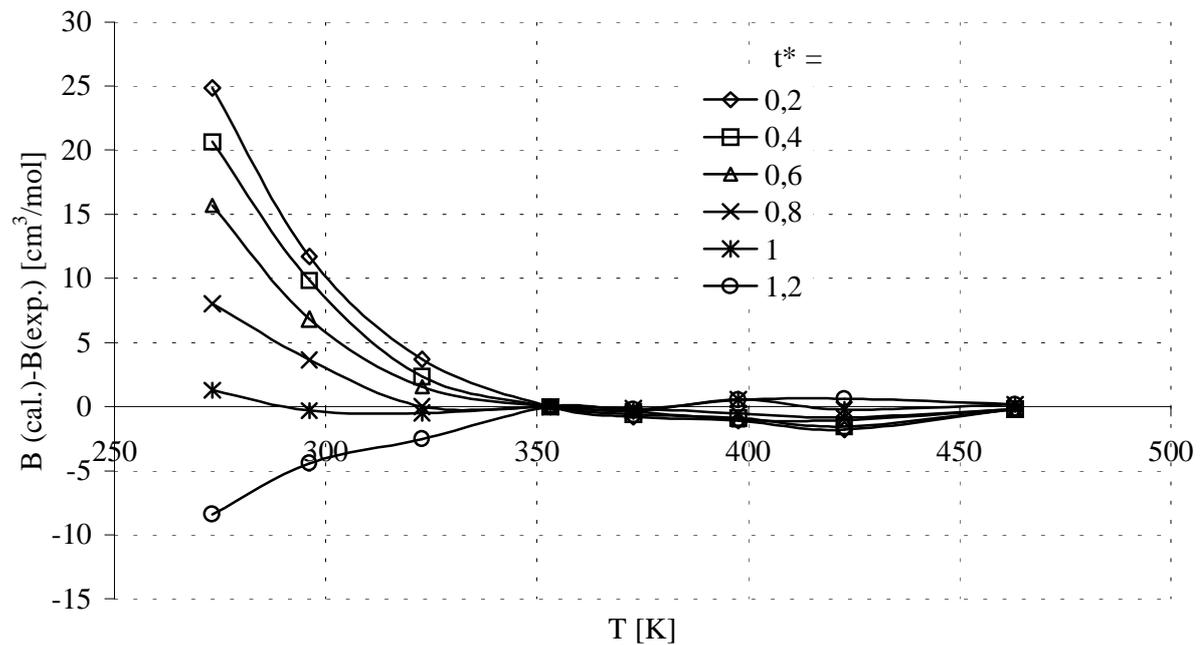
**Abbildung 8.3: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Fluormethan für das SM-(12-6)-Potential**

Tabelle 8.2: Potentialbestimmung SM-(24-6) für Fluormethan

$t^*$		0,2	0,4	0,6	0,8
$T_{\text{Boyle}}$ [K]		720	754	825	1044
$\varepsilon/k$ [K]		320	317	314,8	361,6
$\sigma$ [pm]		482	445	398	308
T(K)	B(exp.)	B(cal.)-B(exp.)			
273,15	-260,0	16,6	7,8	-5,8	-47,1
296,15	-212,1	7,6	3,2	-3,6	-19,2
322,75	-171,2	2,0	0,5	-1,8	-6,2
353,15	-138,0	0	0	0	0
372,78	-121,0	-1,1	-0,3	0,6	2,3
397,65	-102,9	-1,2	-0,5	0,6	4,2
422,71	-87,3	-1,2	-0,8	0,2	2,8
463,15	-68,0	-0,2	-0,2	0,2	1,9

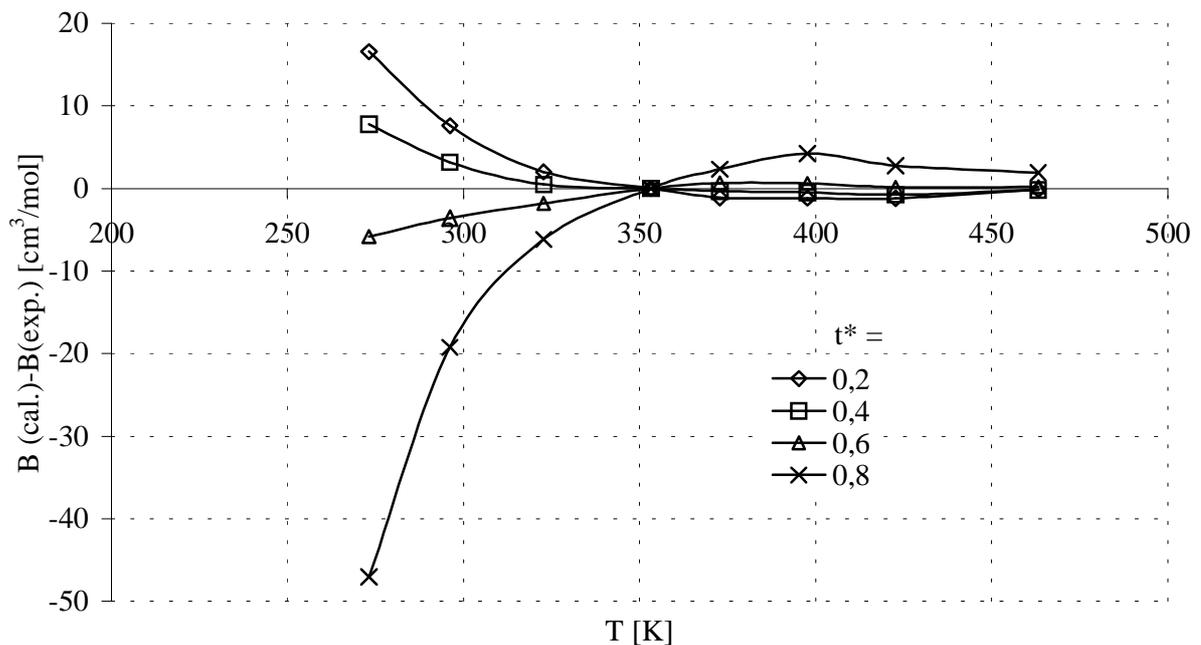


Abbildung 8.4: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Fluormethan für das SM-(24-6)-Potential

Die Berechnungen für größere  $t^*$  ergeben keine sinnvollen Werte für die Boyletemperatur und die Virialkoeffizienten bei tiefen Temperaturen. Dies trifft auch auf die (24-6)-Potentiale für die beiden anderen Gase zu.

Tabelle 8.3: Potentialbestimmung SM-(12-6) für Difluormethan

$t^*$		0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
$T_{\text{Boyle}}$ [K]		702	717	746	768	816	882
$\varepsilon/k$ [K]		202	197,6	193,5	185,1	181,3	180,8
$\sigma$ [pm]		618	596	560	531	491	447
$T$ (K)	$B$ (exp.)	$B$ (cal.)- $B$ (exp.)					
252	-494,0	107,2	96,6	84,8	65,0	48,1	22,5
296,15	-309,7	27,1	24,5	20,3	15,8	10,5	3,9
353,15	-194,6	0	0	0	0	0	0
463,15	-96,0	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2

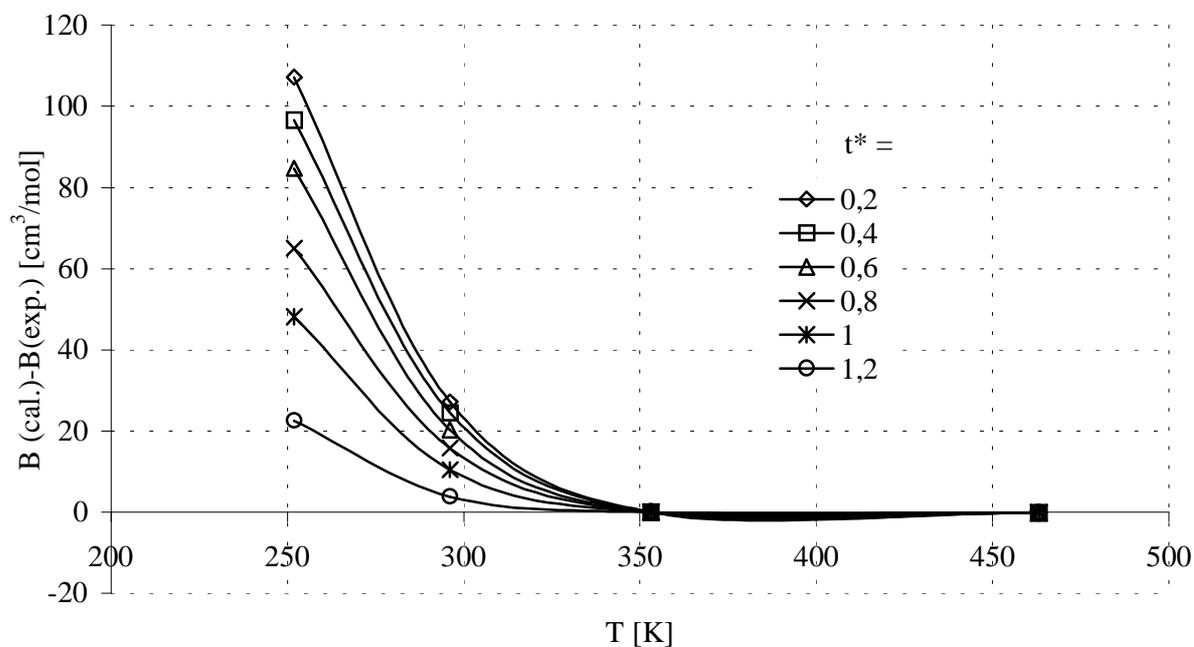


Abbildung 8.5: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Difluormethan für das SM-(12-6)-Potential

Tabelle 8.4: Potentialbestimmung SM-(24-6) für Difluormethan

$t^*$		0,2	0,4	0,6
$T_{\text{Boyle}}$ [K]		720	755	844
$\varepsilon/k$ [K]		320,2	317,1	322,8
$\sigma$ [pm]		541	499	438
T(K)	B(exp.)	B(cal.)-B(exp.)		
252,00	-494,0	90,0	69,8	26,8
296,15	-309,7	21,3	15,1	6,0
353,15	-194,6	0	0	0
463,15	-96,0	-0,2	-0,2	-0,7

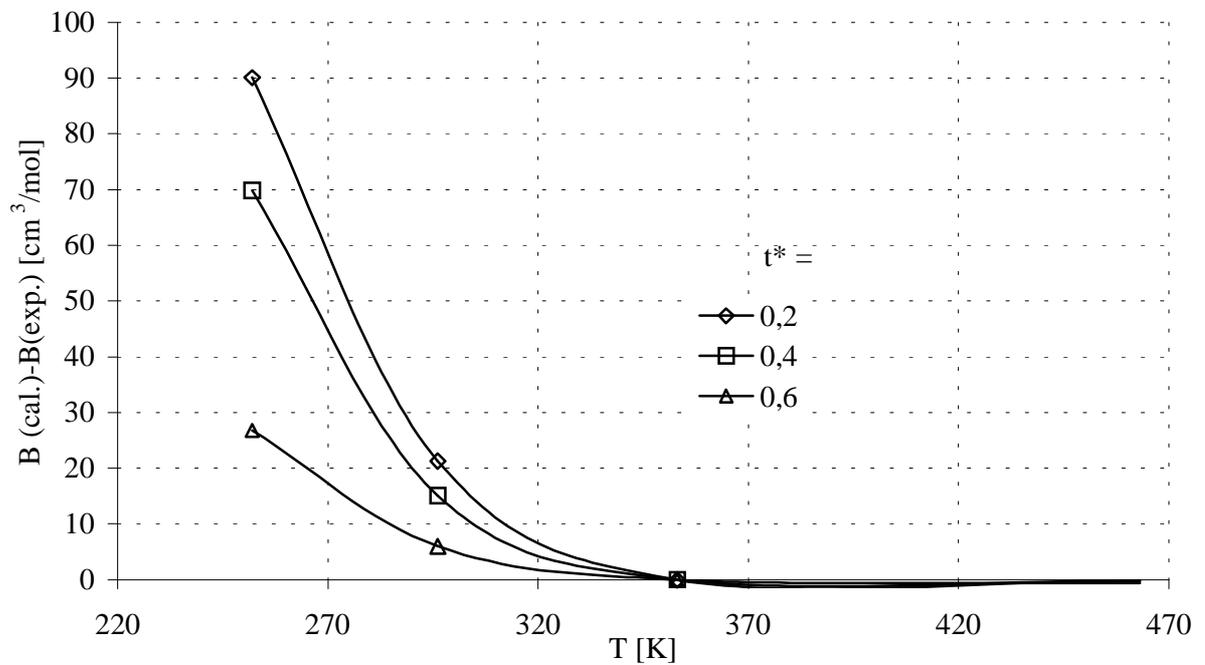


Abbildung 8.6: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Difluormethan für das SM-(24-6)-Potential

Tabelle 8.5: Potentialbestimmung SM-(12-6) für Trifluormethan

$t^*$		0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
$T_{Boyle}$ [K]		665	675	689	706	719	743
$\epsilon/k$ [K]		191,5	185,9	178,7	176	159,8	152,3
$\sigma$ [pm]		552	536	512	486	468	443
T(K)	B(exp.)	B(cal.)-B(exp.)					
213,17	-457,3	117,4	99,5	79,9	55,6	26,9	4,8
243,15	-311,6	45,2	37,4	26,6	17,2	3,4	-5,6
251,98	-292,6	44,0	36,6	29,5	21,6	10,2	2,5
273,15	-233,6	21,0	16,7	12,4	9,1	2,1	-1,2
296,15	-193,0	12,4	10,4	8,0	6,5	2,5	1,4
323,15	-154,5	4,7	3,5	3,1	3,2	0,8	0,1
353,15	-122,6	0	0	0	0	0	0
368,15	-109,5	-1,3	-1,4	-1,6	-0,5	-1,2	0,3
373,15	-107,0	-0,2	-0,1	-0,4	1,2	0,3	1,3
404,75	-85,0	-2,1	-1,6	-1,4	-0,2	-0,4	0,4
423,15	-76,0	-0,3	-0,5	0,1	0,7	1,0	1,7
463,15	-56,1	-1,1	-1,3	-0,9	-0,8	-0,7	-0,4
473,15	-53,0	-0,2	-0,2	-0,2	0,2	0,2	0,2

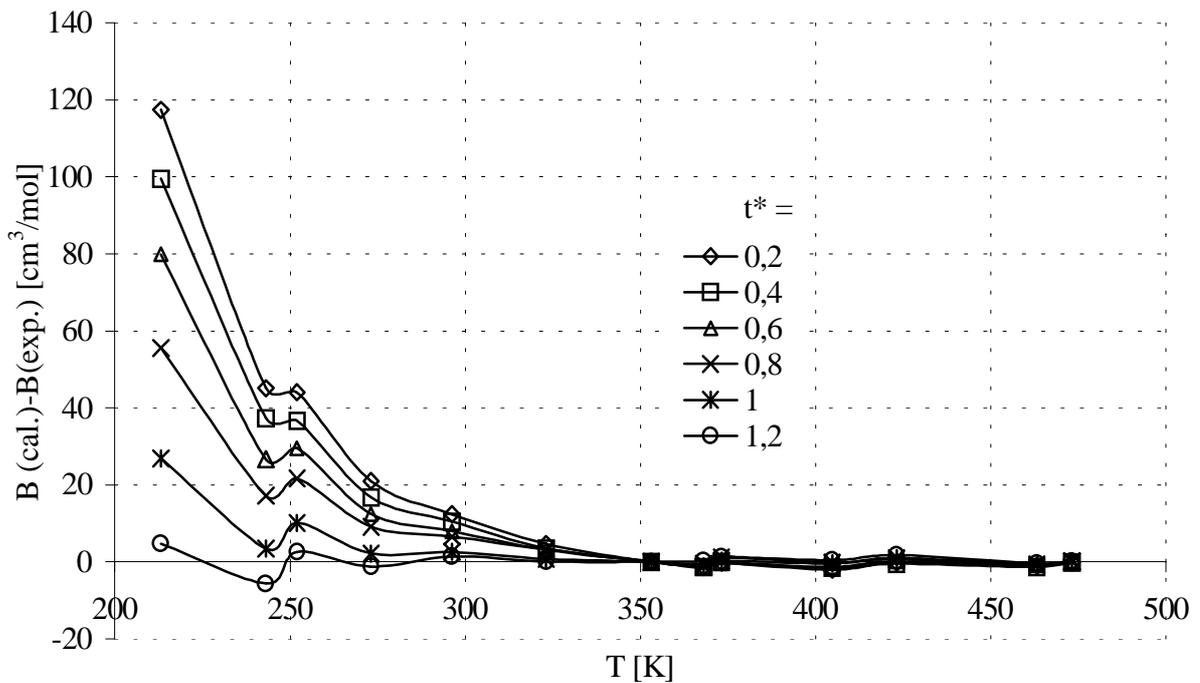


Abbildung 8.7: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Trifluormethan für das SM-(12-6)-Potential

Tabelle 8.6: Potentialbestimmung SM-(24-6) für Trifluormethan

$t^*$		0,2	0,4	0,6	0,8
$T_{\text{Boyle}}$ [K]		679	694	730	762
$\varepsilon/k$ [K]		301,7	291,4	278,6	265,4
$\sigma$ [pm]		485	458	424	392
T(K)	B(exp.)	B(cal.)-B(exp.)			
213,17	-457,3	94,5	54,0	4,6	-41,4
243,15	-311,6	35,2	15,6	-4,8	-26,6
251,98	-292,6	34	19,7	7,4	-15,4
273,15	-233,6	16,8	7,3	-0,7	-11,0
296,15	-193	10	6,0	1,3	-2,7
323,15	-154,5	3,6	2,4	0,6	-0,6
353,15	-122,6	0	0	0	0
368,15	-109,5	-1,0	-1,2	-0,3	0,2
373,15	-107	-0,0	0,2	0,9	1,8
404,75	-85	-1,4	-0,8	-0,1	0,7
423,15	-76	0,2	0,2	1,2	2,0
463,15	-56,1	-1,2	-1,0	-0,8	-0,5
473,15	-53	-0,2	-0,2	0,2	0,2

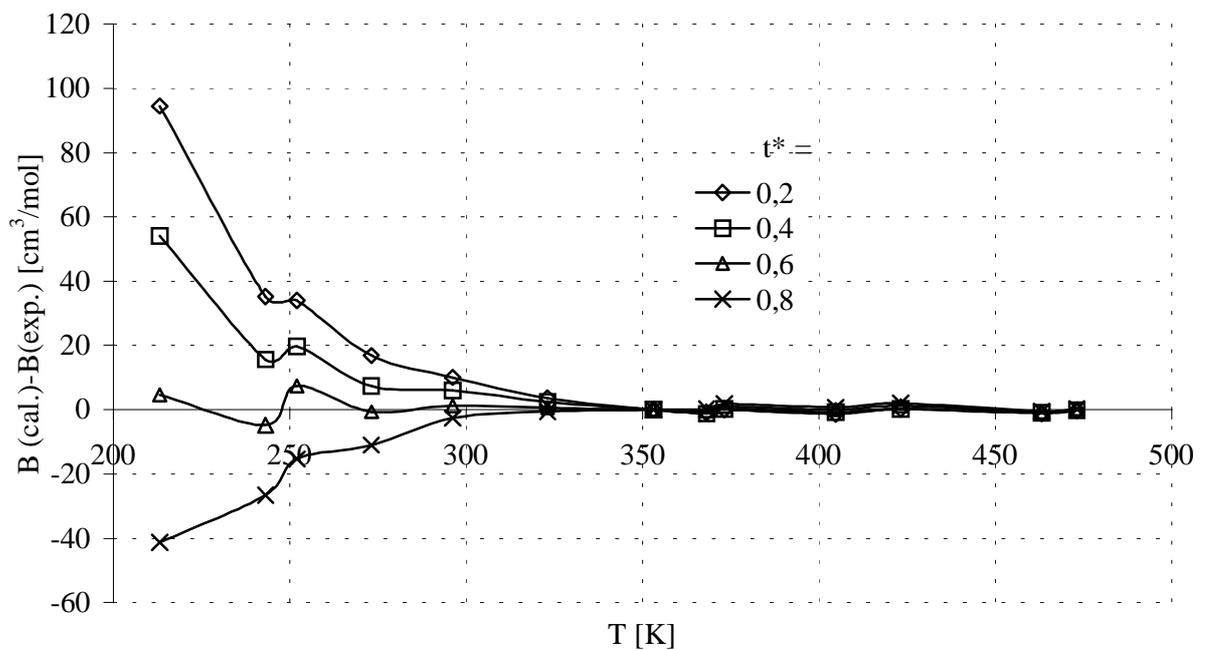


Abbildung 8.8: Differenz zwischen berechneten und gemessenen Virialkoeffizienten von Trifluormethan für das SM-(24-6)-Potential

Aus den Potentialen wurde für jedes Gas das jeweils beste SM-(12-6)- und SM-(24-6)-Potential herausgesucht. In den nachfolgenden Tabellen 8.7 und 8.8 sind diese Potentiale und ihre Parameter zusammengefasst.

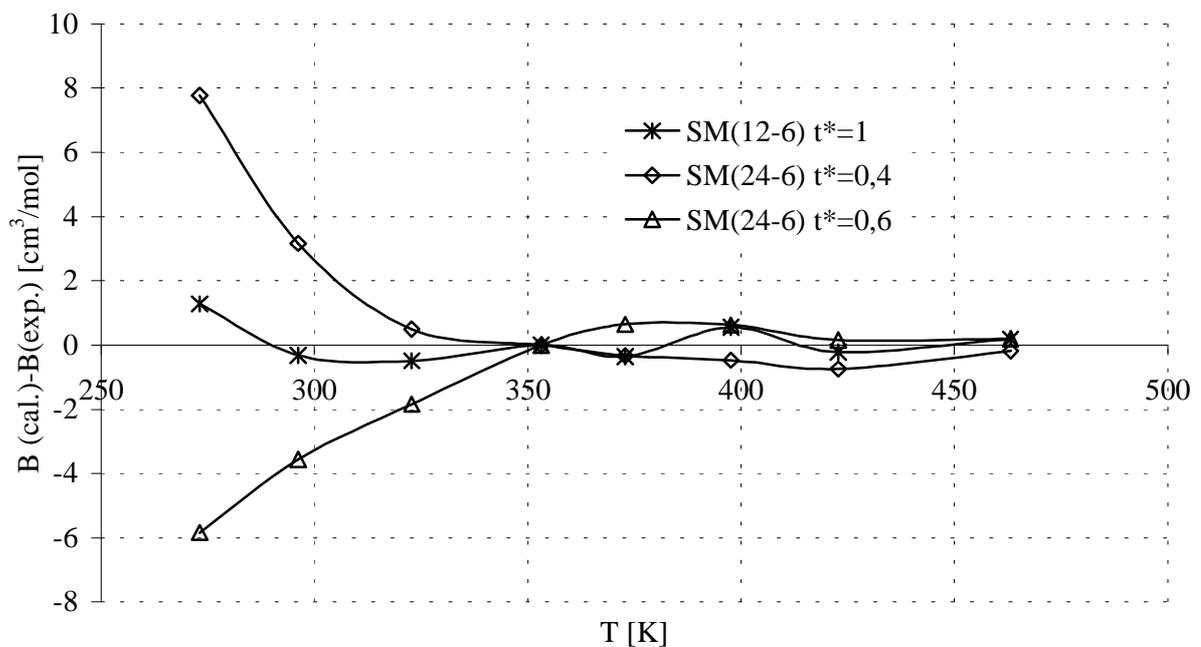
**Tabelle 8.7: Potentialparameter Stockmayer-(12-6)-Potential**

Gas	$t^*$	$\varepsilon/k$ [K]	$\sigma$ [pm]	$T_{\text{Boyle}}$ [K]
Fluormethan	1,0	179,5	441	808
Difluormethan	1,2	180,8	447	882
Trifluormethan	1,2	152,3	443	743

**Tabelle 8.8: Potentialparameter Stockmayer-(24-6)-Potential**

Gas	$t^*$	$\varepsilon/k$ [K]	$\sigma$ [pm]	$T_{\text{Boyle}}$ [K]
Fluormethan	0,6	314,8	398	825
	0,4	317,0	445	754
Difluormethan	0,6	322,8	438	844
Trifluormethan	0,6	278,6	424	730

Um zwischen den (12-6)- und (24-6)-Potentialen eine Auswahl treffen zu können, werden diese in den Abbildungen 8.9 bis 8.11 gegenübergestellt.



**Abbildung 8.9: Vergleich SM-(12-6) und SM-(24-6) für Fluormethan**

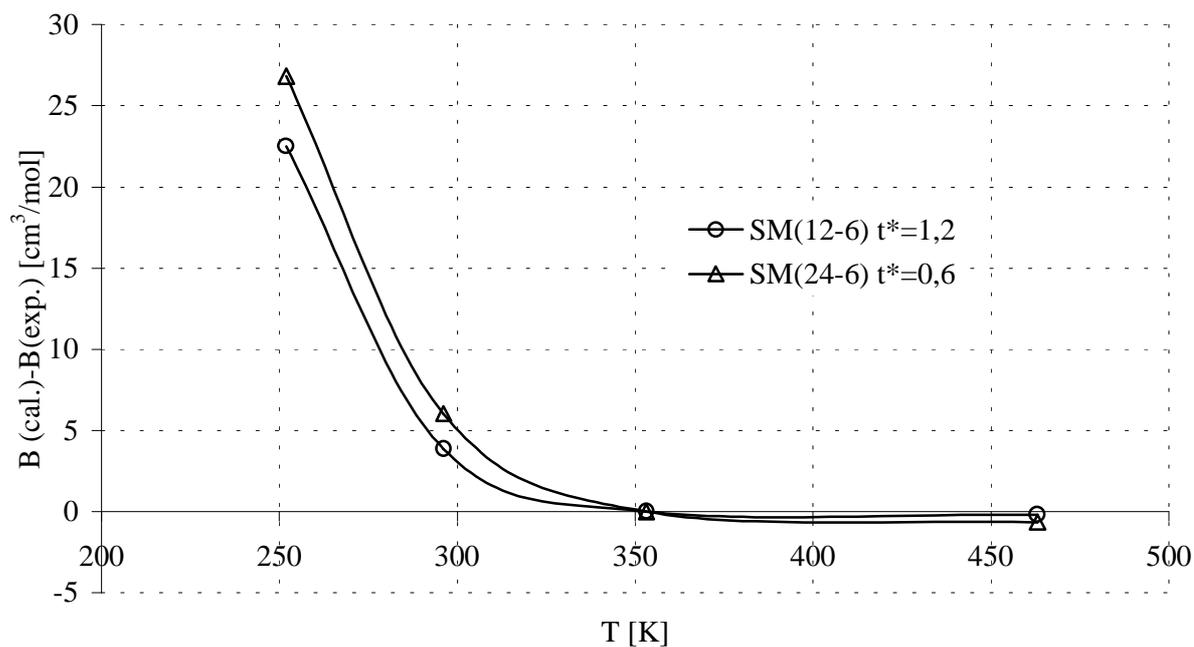


Abbildung 8.10: Vergleich SM-(12-6) und SM-(24-6) für Difluormethan

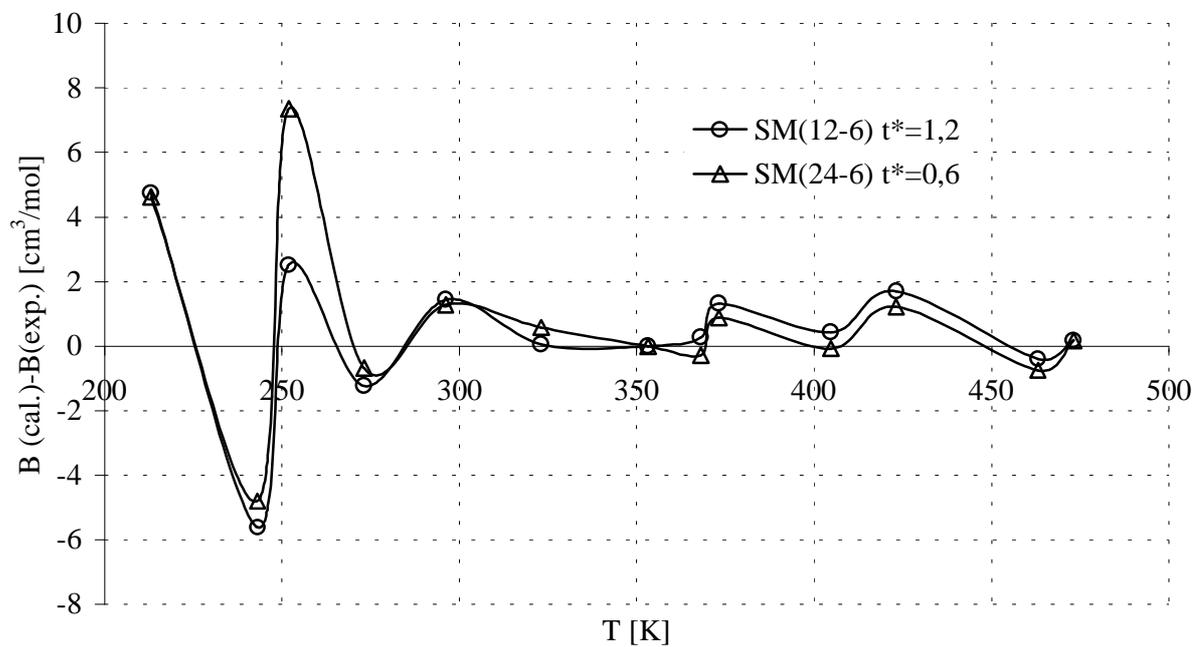


Abbildung 8.11: Vergleich SM-(12-6) und SM-(24-6) für Trifluormethan

---

Für Fluormethan wäre nach Abbildung 8.9 ein Potential aus der Familie der SM-(24-6) mit  $t^*=0,5$  zur Berechnung der Virialkoeffizienten am Besten. So wären die Abweichungen der gemessenen Virialkoeffizienten sehr klein und ebenso, wie in Abbildung 8.10 und 8.11 für die anderen Gase gezeigt, von ähnlicher Qualität wie die mit einem SM-(12-6)-Potential berechneten. Mit Messwerten der Virialkoeffizienten allein kann daher nicht entschieden werden, welchem Potentialmodell der Vorzug gegeben werden sollte.

Um einen Eindruck über die tatsächlichen Verläufe der berechneten Virialkoeffizienten zu bekommen, werden diese in den folgenden Abbildungen mit den experimentellen Virialkoeffizienten verglichen.

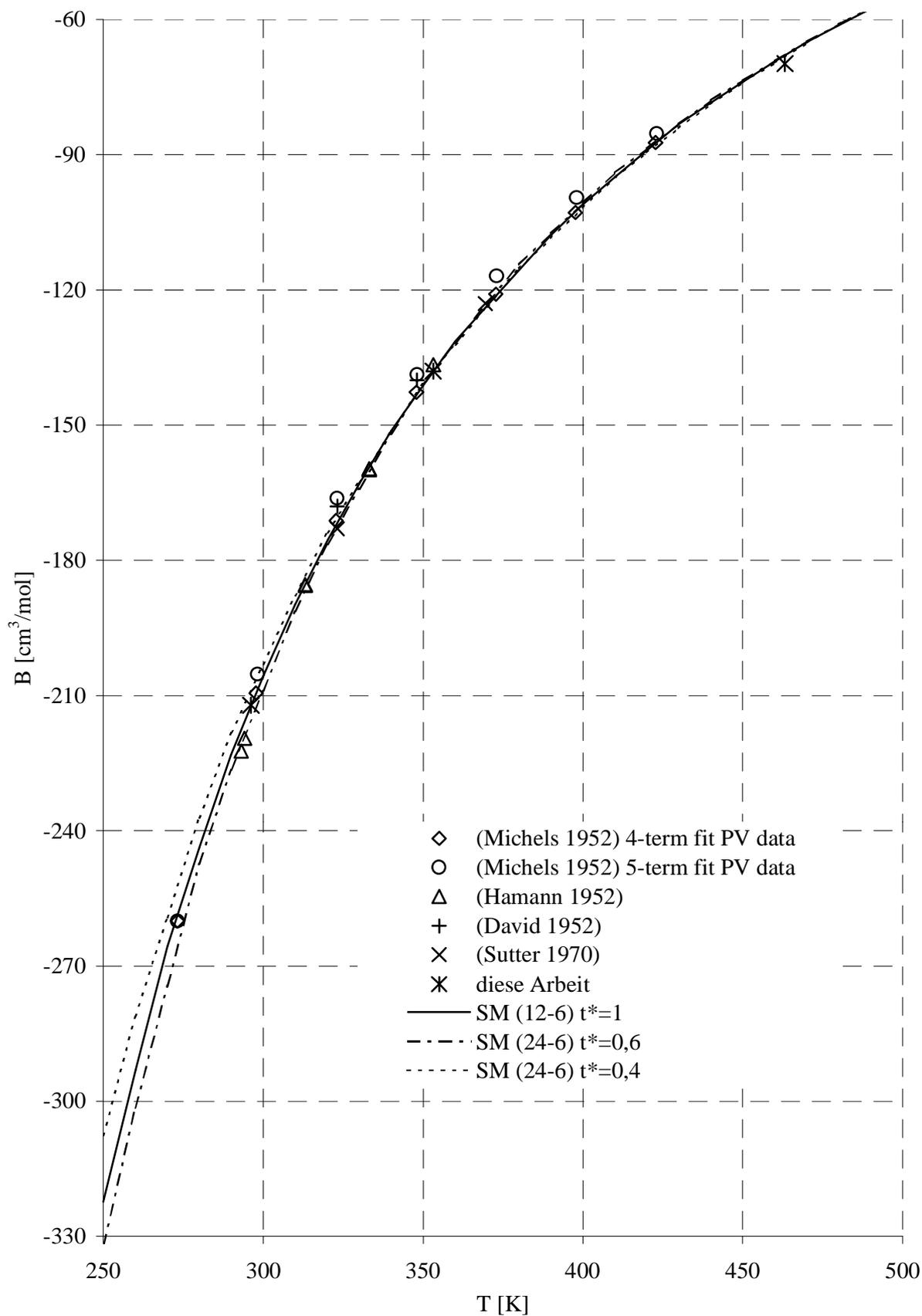


Abbildung 8.12: Vergleich berechneter und experimenteller Daten für Fluormethan

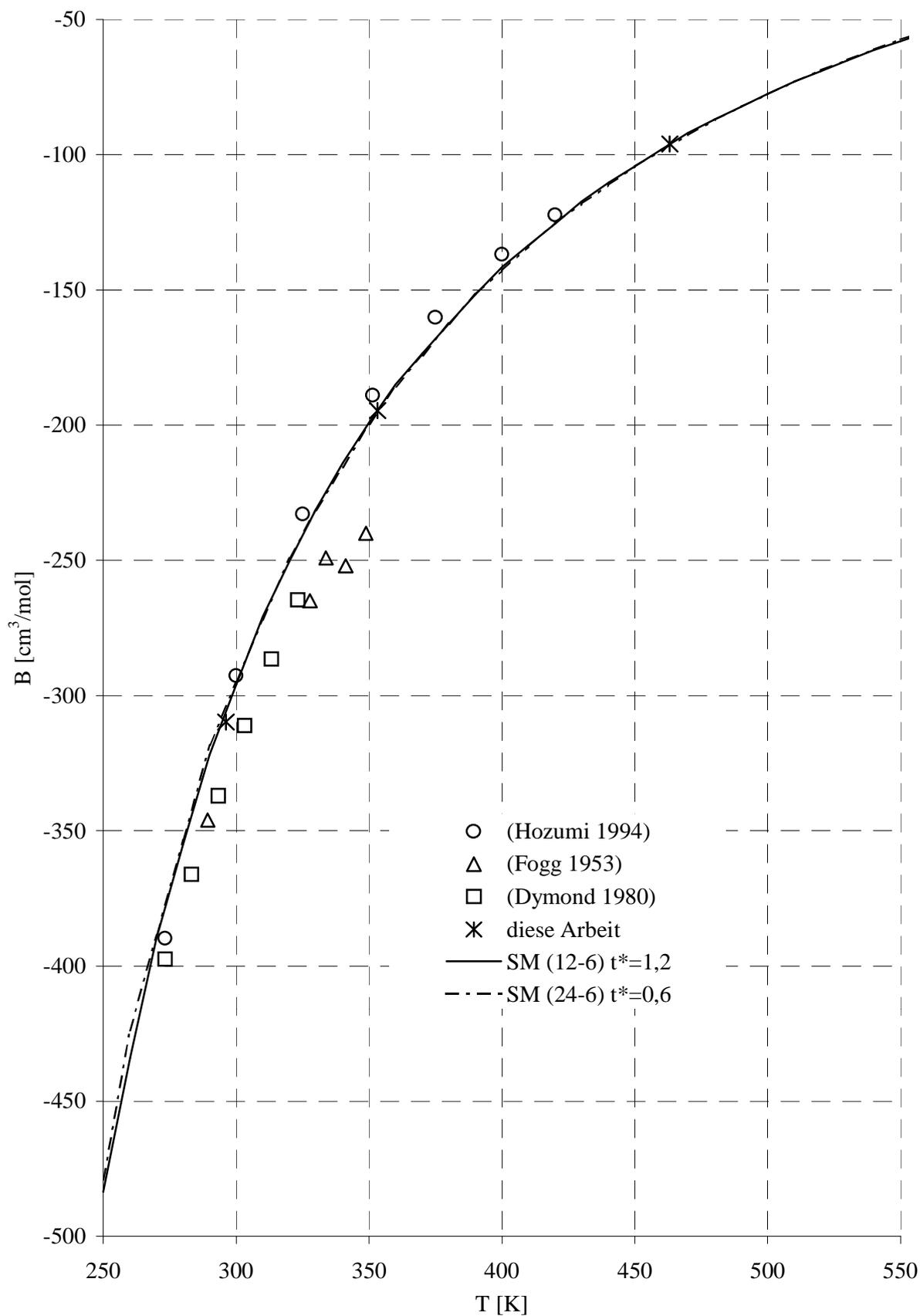


Abbildung 8.13: Vergleich berechneter und experimenteller Daten für Difluormethan

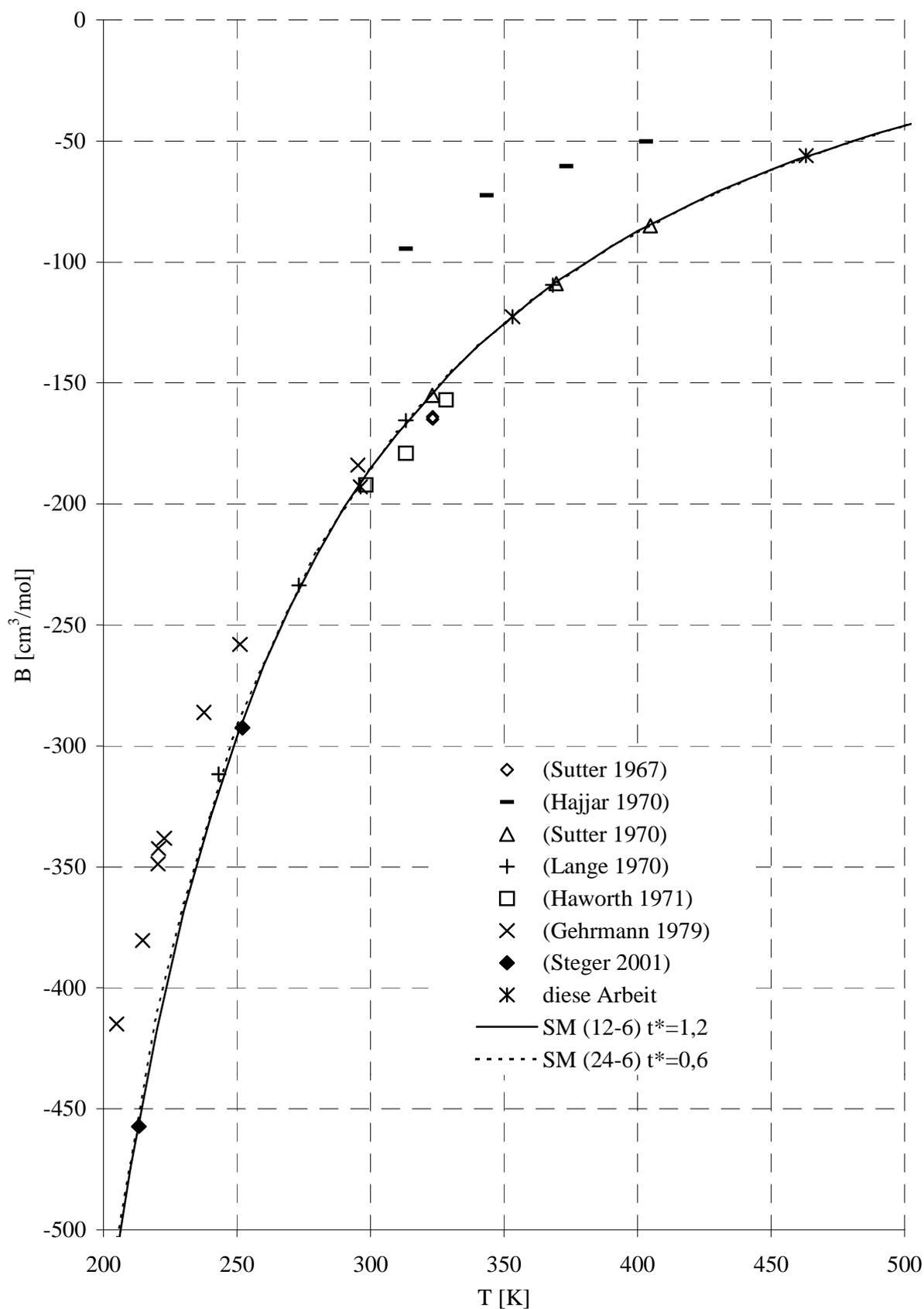


Abbildung 8.14: Vergleich berechneter und experimenteller Daten für Trifluormethan

### 8.3 Kommentar

Man sieht deutlich, dass die experimentellen Virialkoeffizienten für Difluormethan und Trifluormethan innerhalb der Messfehler von beiden Potentialen gut beschrieben werden. Die Abweichungen liegen sogar weit unter den üblichen Messfehlern.

Auch das SM-(12-6)-Potential für Fluormethan beschreibt die experimentellen Daten sehr gut. Der Verlauf des SM-(24-6)-Potentials zeigt deutlich, dass sich ein Potential mit  $t^*=0,5$  wohl genauso gut in die experimentellen Werte einfügen würde wie die SM-(24-6)-Potentiale der beiden anderen Gase.

Die hier beschriebenen Potentiale und ihre Parameter wurden allein unter Berücksichtigung der Virialkoeffizienten ermittelt. Für eine genauere Beurteilung muss untersucht werden, ob sich andere Eigenschaften, wie z.B. Viskositätsdaten, ähnlich gut mit diesen Potentialparametern beschreiben lassen. Dies bleibt nachfolgenden Arbeiten vorbehalten.

Für die Bestimmung der Potentiale der Mischungen dieser Gase reicht die Datenlage nicht aus. Vor allem im Tieftemperaturbereich müssen noch Messdaten gewonnen werden. Die berechneten Virialkoeffizienten in Abbildung 7.12 zeigen deutlich, dass im Temperaturbereich zwischen 300 K bis 500 K mehrere Potentiale die gleichen experimentellen Daten sehr gut beschreiben können. Erst die Erweiterung des Temperaturbereichs würde eine eindeutige Festlegung zulassen.

## 9 Literaturverzeichnis

**ASHRAE (2001).**

Fundamentals Handbook (SI).

American Society of Heating, Refrig. and Air-Condit. Engineers, Inc.

**Bellm, J., Reineke, W., Schäfer, J. & Schramm, B. (1974).**

Messungen zweiter Virialkoeffizienten im Temperaturbereich von 300 – 550 K.

Ber. (dtsh.) Bunsenges. Phys. Chem., 78, 282.

**Bose, T.K., Sochanski, J.S. & Cole, R.H. (1972).**

Dielectric and pressure virial coefficients of imperfect gases.

J. Chem. Phys., 57, 3592.

**Byrne, M.A., Jones, M.R. & Staveley, L.A.K. (1968).**

Second virial coefficients of argon, krypton, and methane and their binary mixtures at low temperatures.

Trans. Faraday Soc., 64, 1747.

**Dantzler Siebert, E.M. & Knobler, C.M. (1971).**

Interaction virial coefficients in hydrocarbon-fluorcarbon mixtures.

J. Phys. Chem., 75, 3863-70.

**David, H.G., Hamann, S.D. & Pearse, J.F. (1952).**

The dielectric properties of compressed fluoromethane.

J. Chem Phys., 20, 969.

**Douslin, D.R., Harrison, R.H., Moore, R.T. & McCullough, J.P. (1961).**

Tetrafluormethane: P-V-T and intermolecularpotential energy relations.

J. Chem. Phys., 35, 1357.

**Douslin, D.R., Harrison, R.H. & Moore, R.T. (1967).**

Pressure-volume-temperature relations in the system methane-tetrafluoromethane. I. Gas densities and the principle of corresponding states.

J. Phys. Chem., 71, 3477.

**Dymond, J.H. & Smith, E.B. (1980).**

The Virial Coefficients of Pure Gases an Mixtures.

Clarendon Press Oxford.

**Fogg, P.G.T., Hanks, P.A. & Lambert, J.D. (1953).**

Ultrasonic dispersion in halomethane vapors.  
Proc. R. Soc., A219, 490.

**Gehrmann, R. (1979).**

Bestimmung zwischenmolekularer Potentiale aus Messungen zweiter Virialkoeffizienten im Temperaturbereich von 200 bis 295 K.  
Dissertation, Universität Heidelberg.

**Hahn, R., Schäfer, J. & Schramm, B. (1974).**

Measurements of the second virial coefficients in the temperature range 200-300 K.  
Ber. (dtsh.) Bunsenges. Phys. Chem., 78, 287.

**Hajjar, R.F. & MacWood, G.E. (1970).**

Determination of the second virial coefficients of six fluorochloromethanes by a gas balance methode in the range of 40 deg. to 130 deg.  
J. Chem. Eng. Data, 15, 3.

**Hamann, S.D. & Pearse, J.F. (1952).**

Second virial coefficients of some organic molecules.  
Trans. Faraday Soc., 48, 101.

**Hauck, J. (1991).**

Messungen zweiter Virialkoeffizienten von Fluorchlorkohlenwasserstoffen im Temperaturbereich von 296 K bis 475 K zur Bestimmung der zwischenmolekularen Potentials.  
Dissertation, Universität Heidelberg.

**Haworth, W.S. & Sutton, L.E. (1971).**

Equilibrium Properties of polar gases. 1. Second virial coefficients of some polar gases.  
Trans. Faraday Soc., 67, 2907.

**Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. & Bird, R.B. (1964).**

Molecular Theory of Gases and Liquids.  
New York, London, Sydney: JOHN WILEY & SONS, INC.

**Hozumi, T., Sato, H. & Watanabe, K. (1994).**

Speed of Sound in Gaseous Difluoromethane.  
J. Chem. Eng. Data, 39, 493.

**Huff, J.A. & Reed, T.M. (1963).**

Second virial coefficient of mixtures of nonpolar molecules from correlations on pure components.

J. Chem. Eng. Data, 8, 306.

**Jedlovszky, P. & Mezei, M. (1999).**

Computer simulation study of liquid  $\text{CH}_2\text{F}_2$  with a new effective pair potential model.

J. Chem. Phys., 110, 2991.

**Kalfoglou, N.K. & Miller, J.G. (1967).**

Compressibility of gases. V. Mixture of spherically symmetric molecules at higher temperatures. The helium-argon and helium-tetrafluoromethane system.

J. Phys. Chem., 71, 1256.

**Lange Jr., H.B. & Stein, F.P. (1970).**

Volumetric behavior of a polar-nonpolar gas mixture: trifluoromethane-tetrafluoromethane system.

J. Chem. Eng. Data, 15, 56.

**Lide, D.R. (1992).**

Handbook of Chemistry and Physics.

Boca Raton, FL: CRC Press.

**MacCormack, K.E. & Schneider, W.G. (1951).**

Compressibility of gases at pressures up to fifty atmosphere. V. Carbon tetrafluoride in the temperature range 0-404 °C. VI. Sulfur hexafluorid in the temperature range of 0-250 °C.

J. Chem. Phys., 19, 845-849.

**Merz, T. (1977).**

Untersuchung winkelabhängiger Potentiale durch die Beschreibung des zweiten Virialkoeffizienten und der Viskosität von einigen Gasen.

Dissertation, Universität Heidelberg.

**Michels, A., Visser, A., Lunbeck, R.J. & Wolkers, G.J. (1952).**

Isotherms and thermodynamic functions of methyl fluoride at temperatures between 0 °C and 150 °C and at a pressure up to 150 atmospheres.

Physica, 18, 114.

**Pope, G.A., Chappellear, P.S. & Kobayashi, R. (1973).**

Virial coefficients of argon, methane, and ethane at low reduced temperatures.

J. Chem. Phys., 59, 423.

**Qian, Z. Y., Nishimura, A., Sato, H. & Watanabe K. (1993).**

Compressibility factors and virial coefficients of difluoromethane (HFC-32) determined by Burnett method.

JSME Int. J., Ser. B., 36, 665.

**Reinecke, W. (1973).**

Bestimmung zwischenmolekularer Potentiale aus Messungen zweiter Virialkoeffizienten im Temperaturbereichen von 300 bis 500 K.

Dissertation, Universität Heidelberg.

**Rowley, R.L. & Pakkanen, T. (1999).**

Determination of a methane intermolecular potential model for use in molecular simulations from *ab initio* calculations.

J. Chem. Phys. 110, 3368.

**Schäfer, K (1960).**

Statistische Theorie der Materie Bd. 1.

Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht.

**Schamp Jr., H.W., Mason, E.A., Richardson, A.C.B. & Altman, A. (1958).**

Compressibility and intermolecular forces in gases: methane.

Phys. Fluids, 1, 329.

**Schmidt, H.J. (1992).**

Anbau einer Computersteuerung an eine Apparatur zur Messung zweiter Virialkoeffizienten.

Staatsexamensarbeit, Universität Heidelberg.

**Schmidt, H.J. (1997).**

Messung der 2. Mischvirialkoeffizienten von binären Mischungen zweiatomiger Gase mit Edelgasen bei Raumtemperatur.

Dissertation, Universität Heidelberg.

**Schramm, B (1969).**

Bestimmung von zwischenmolekularen Potentialen.

Habilitationsschrift, Universität Heidelberg.

**Schramm, B., Saad, S.M., El-Geubeily, S.A., Lamp, J. A. & Kanan, K. (2000).**

Second Virial Coefficient of the CH<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub> System and Intermolecular Potentials.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, 214, 6, 721-740.

**Sigmund, P.M., Silberberg, I.H. & McKetta, J.J. (1972).**

Second and third virial coefficients for the system tetrafluormethane-sulfur hexafluorid.  
J. Chem. Eng. Data, 17, 168.

**Sommer, J. (1987).**

Messung zweiter Virialkoeffizienten im Temperaturbereich von 296 K bis 475 K zur  
Bestimmung zwischenmolekularer Potentiale.  
Dissertation, Universität Heidelberg.

**Steger, B. (2001).**

Messung des zweiten Virialkoeffizienten von  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  und  $\text{CF}_2\text{H}_2$  bei Temperaturen  
unterhalb von 273,15 K.  
Staatsexamensarbeit, Universität Heidelberg.

**Sutter, H. & Cole, R.H. (1967).**

Dielectric constant and pair interactions in  $\text{CHF}_3$ .  
J. Chem. Phys., 46, 2014.

**Sutter, H. & Cole, R.H. (1970).**

Dielectric and pressure virial coefficients of imperfect gases. I. Polar halogenated methanes.  
J. Chem. Phys., 52, 132.

**Vatter, K. (1995).**

Messung zweiter Virialkoeffizienten von binären Mischungen im Temperaturbereich von  
296,15 K bis 463,15 K zur Überprüfung zwischenmolekularer Potentiale.  
Dissertation, Universität Heidelberg.

**Weber, C. (1990).**

Messung von Virialkoeffizienten im Temperaturbereich von 77,3-296,15 K zur Bestimmung  
zwischenmolekularer Kräfte.  
Dissertation, Universität Heidelberg.

## **10 Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Heidelberg, den 30. November 2001

Joachim Lamp