

Rivkin, S.L., Kremnevskaja, E.A.

UNTERSUCHUNG DER DICHTEN VON FREON 11

Übersetzung aus:

Теплофизические свойства веществ и материалов. Москва:  
Verlag "Standartizdat", 4 (1971), S. 5 - 17.

Russ.: ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ФРЕОНА-11  
Issledovanie plotnosti freona-11.

Beschrieben wird eine Versuchsanlage zur Untersuchung der p, v, T-Abhängigkeit von Freon 11; sie basiert auf der Methode eines Piezometers mit konstantem Volumen. Durch die Methode wird gewährleistet, daß die Ballastvolumenkorrektur experimentell genau bestimmt werden kann.

Angegeben werden die Versuchsdaten über die Dichte von Freon 11 im Temperaturbereich von 0 - 200 °C bei einem Druck bis 180 kp/cm<sup>2</sup>. Auf der Grundlage dieser Daten wurde eine einfache Zustandsgleichung aufgestellt, nach der die Dichtewerte von flüssigem Freon 11 mit gleichem Temperatur- und Druckbereich berechnet wurden.

Zur Untersuchung der p, v, T-Abhängigkeit wurde eine Variante der Methode eines Piezometers mit konstantem Volumen verwendet; damit wird gewährleistet, daß die Ballastvolumenkorrektur experimentell genau bestimmt werden kann. Die Anlage ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Mit der zu untersuchenden Substanz ist ein dickwandiges kugelförmiges Piezometer gefüllt, das aus nichtrostendem Stahl 1Ch18N9T (0,1 % C; 18 % Co; 9 % Ni;  $\leq$  1 % Ti) hergestellt ist. Für diese Untersuchung wurden zwei Piezometer mit den Volumina 184,74 und 182,31 cm<sup>3</sup> benutzt.

Das Piezometer 11 wird im Flüssigkeitsbad 12 thermostatisch geregelt, in dem durch den Rührer 17 eine intensive Zirkulation der thermostatisch regelnden Flüssigkeit im Kreislauf geschaffen wird; letzterer wird durch einen kleinen Zylinder gebildet, in dem der Rührer untergebracht ist, sowie durch einen großen Zylinder, in dem das thermostatisch zu regelnde Piezometer untergebracht ist, und durch die entsprechenden Rohranschlüsse.

Auf die Außenseite des großen Zylinders wurden auf die Glimmerisolation zwei Nickel-Chrom-Heizleiter aus 1 mm dickem Draht in Porzellanperlen parallel gewickelt; dementsprechend wurde der Heizleiter auf der Seite des kleinen Zylinders angebracht. Ein zusätzlicher Heizleiter in Form einer Spirale, die in eine Keramikunterlage eingebettet wurde, diente zur Erwärmung des Thermostats von der unteren Stirnseite des großen Zylinders. Die Wärmeisolierung des Thermostats wurde mit Hilfe eines Gehäuses mit doppelten Wänden bewerkstelligt; der Raum zwischen diesen Wänden (60 mm) wurde durch Glas ausgefüllt. Für den Betrieb bei Temperaturen, die dem kritischen Punkt nahekommen, wurde eine Salzschnmelze aus 23 % LiNO<sub>3</sub>, 60 % KNO<sub>3</sub> und 17 % NaNO<sub>3</sub> verwendet, deren Schmelztemperatur bei 180° C liegt; für den Betrieb bei Temperatur von 0 bis 90° wurde Wasser in den Thermostat gefüllt. Bei der Messung der Isothermen von (100 - 150 °C) wurde als thermostatisch regelnde Flüssigkeit Maschinöl der Marke "Vapor" benutzt.

Ein intensives Vermischen der thermostatisch regelnden Flüssigkeit wird durch ein gleichmäßiges Temperaturfeld um den ganzen Umfang des Thermostats erreicht. Dabei kann man die Temperatur der thermostatisch regelnden Flüssigkeit und folglich des in ihr mit der zu untersuchenden Substanz befindlichen Piezometers regulieren, indem man die Temperatur an nur einem einzigen Punkt des Thermostats

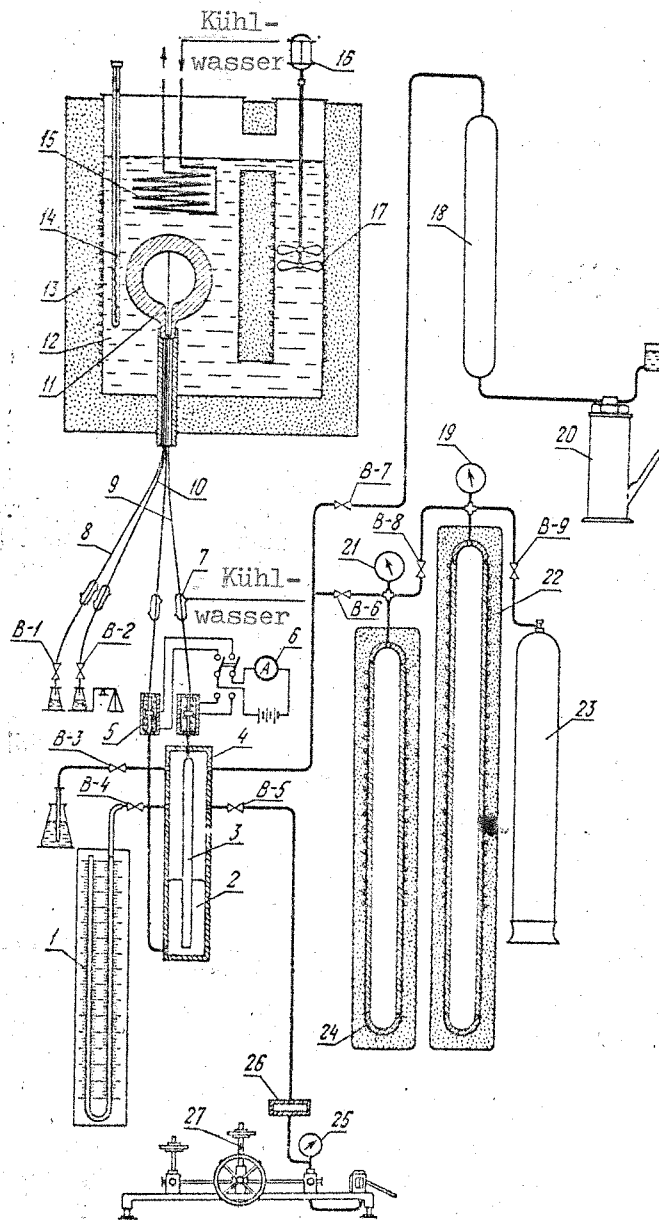


Abb. 1. Schematische Darstellung der Anlage zur Untersuchung der  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -Abhängigkeit von Freon 11:

- 1 - Manometer; 2 - Quecksilber; 3 - Glas; 4 - Autoklav; 5 - Fenster; 6 - Amperemeter; 7 - Kühler; 8, 9, 10 - Kapillare; 11 - Piezometer; 12 - Thermostat; 13 - Wärmeisolierung; 14 - Thermometer; 15 - Wärmetauscher; 16 - Elektromotor; 17 - Rührer; 18 - Zwischenbehälter; 19, 21, 25 - Manometer; 20 - Presse; 22, 24 - Druckbehälter; 23 - Stickstoffflasche; 26 - Trennbehälter; 27 - Säule der Druckwaage.

kontrolliert. Ein infolge der Turbulenz der thermostatisch geregelten Flüssigkeit hoher Wärmeübergangskoeffizient beschleunigt den Vorgang des Übergangs von einem Gleichgewichts-Meßzustand zum anderen.

Das konstante Volumen des mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Piezometers wird durch einen Quecksilberschluß mit visueller Fixierung und durch Fixierung über elektrische Kontakte des Quecksilberpegels aufrecht erhalten. Dafür wurde in den Stutzen des Piezometers, der letzteres im Rohr des Thermostats abdichten soll, eine Kapillare aus nichtrostendem Stahl eingelötet; beim einen Piezometer hat sie einen Durchmesser von 0,6 mm und beim anderen von 0,9 mm. An die aus dem Piezometer herausgeführte Kapillare wurde in 500 - 600 mm Abstand von Boden des Thermostats in ihrem unteren Ende ein Nippel mit Überwurfmutter angeschweißt. Mit dieser Mutter wird die Kapillare mit dem Sichtfenster verbunden. Das Fenster war aus zwei Plexiglaszylindern bzw. -kegeln (letzteres erwies sich als stabiler) hergestellt, die in einem dickwandigen Gehäuse aus nichtrostendem Stahl abgedichtet waren. Zwischen die beiden Plexiglas-scheiben des Fensters wurde ein Kontaktring eingepreßt; in ihn war die am Ende verjüngte Kapillare eingelötet. Somit ist das Piezometer vom Quecksilber in der Kapillare des kleineren Durchmessers abgeschlossen; damit konnte sein Volumen mit einem hohen Genauigkeitsgrad fixiert werden.

Der untere Teil des Fensters schließt an den dickwandigen Autoklaven an, der zu einem Drittel mit chemisch reinem Quecksilber gefüllt war. In dem Quecksilber war ein nach unten offenes Glas gehängt, das über eine daran angelötete Kapillare mit dem Plexiglasfenster verbunden war. Bei Zufuhr von komprimiertem Stickstoff in den oberen Teil des Autoklaven verschiebt sich das Quecksilber im Glas, übt auf die zu untersuchende Substanz einen Druck aus und bewirkt an der Kapillare einen elektrischen Kontakt, der zur Fixierung des vorgegebenen Piezometervolumens dient.

Zum Ablassen der Flüssigkeit aus dem Piezometer beim Übergang vom einen Meßzustand zum anderen wurde in das Piezometer eine zweite Kapillare eingelötet, die gleichen Durchmesser hatte wie die erste.

Diese Kapillare befindet sich auf Umgebungstemperaturniveau. Sie ist mit einem Ventil verbunden, das zum Ablassen der Flüssigkeit aus dem Piezometer während der Durchführung der Versuche und zum Füllen des Piezometers mit Flüssigkeit bei der Vorbereitung der Anlage für die regelmäßigen Versuche dient. Die Auslasskapillare verläuft im Inneren des Piezometers und endet an seinem obersten Punkt, wo eine kleine Vertiefung von geringem Durchmesser angebracht ist. Durch ein solches System zum Ablassen der Flüssigkeit kann kontrolliert werden, ob sowohl bei der Versuchsvorbereitung als auch während der Durchführung der Versuche kein Gas in dem untersuchten Medium vorhanden ist.

Wie oben gesagt wurde, waren die Kapillaren an den Stutzen des Piezometers angelötet. Ursprünglich wurde mit Silberlot der Marke PSR-45 gelötet, das eine bestimmte Zinkmenge enthält. Nach Füllen des Piezometers mit Freon 11 und Erhöhung der Temperatur auf  $200^{\circ}\text{C}$  wurde bei einem Druck von  $150\text{ kp/cm}^2$  an der Lötstelle ein Leck festgestellt. Vorhergehende lange Überprüfungen desselben Piezometers mit komprimiertem Stickstoff bis  $150\text{ kp/cm}^2$  hatten gezeigt, daß es vollkommen dicht war. Es zeigte sich, daß Freon 11 das Zink aus dem Lot herauslöst, dabei bilden sich im Lot feinste Haarrisse, und dies führt dazu, daß die Lötung nicht mehr dicht ist. Die Kapillaren wurden ein zweites Mal mit Hilfe eines speziell dafür hergestellten Hartlots angelötet, das 75 % Silber und 25 % Kupfer enthielt. Dieses Lot war in der Freon 11-Umgebung sogar bei Temperaturen von  $250^{\circ}\text{C}$  ausreichend beständig.

Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit der Anlage wurde die Ballastvolumenkorrektur mit Hilfe einer sogenannten "verlöteten Kapillare" experimentell bestimmt. Die "verlötete Kapillare" muß das Ballastvolumen des Piezometers bei derselben Temperaturverteilung genau wiedergeben. Sie wurde aus denselben Kapillaren hergestellt wie die Kapillaren des Piezometers und war genau denselben Temperaturen unterworfen. Das eine Ende der "verlöteten Kapillare" war mit dem Auslaßventil verbunden, das andere mit dem Sichtfenster.

Auslaßventil und Sichtfenster sind gleich aufgebaut und haben die gleichen Abmessungen wie Ventil und Fenster der Hauptkapillaren

des Piezometers und sie sind denselben Bedingungen unterworfen wie letztere. Durch die Kapillare des Sichtfensters, durch ein Rohr mit 4 mm Außen- und 2 mm Innendurchmesser und das Ventil war die "verlötete Kapillare" mit dem unteren Teil des mit Quecksilber gefüllten Autoklaven verbunden. Bei offenem Ventil stehen die beiden Sichtfenster miteinander in Verbindung, und folglich steht die zu untersuchende Substanz im Piezometer und in der "verlöteten Kapillare" unter ein und demselben Druck.

Durch Ablassen der Substanz aus der "verlöteten Kapillare" beim Übergang vom einen Meßzustand zum anderen wird der Quecksilberstand am Kontakt aufrechterhalten. Die durch Auswiegen bestimmte Menge der aus der "verlöteten Kapillare" abgelassenen Flüssigkeit entspricht der verringerten Flüssigkeitsmenge im Ballastvolumen des Piezometers, und somit kann diese Abnahme unmittelbar und genau bei der Auswertung der Versuchsdaten berücksichtigt werden.

Die "verlötete Kapillare" wurde nach dieser Überlegung hergestellt, um einen Einfluß der Kapillaren des Piezometers, einschließlich eines bestimmten, im thermostatisch gut zu regelnden Bereich gelegenen Abschnitts, völlig auszuschließen.

Auf die Auslasskapillare und die Kapillare des Sichtfensters wurden die Kühler montiert. Hinter den Kühlern befand sich die zu untersuchende Flüssigkeit auf Raumtemperaturniveau. Wichtig ist dabei, daß die Kühler auf den Hauptkapillaren und der "verlöteten Kapillare" in ein und derselben Höhe angebracht werden.

Zur Erzeugung des Drucks in der Anlage dient ein System, das aus den beheizten Behältern 22 und 24 besteht (siehe Abb. 1); dabei wird aus dem letztgenannten Behälter dem Autoklaven komprimierter Stickstoff zugeführt. Über das Quecksilber wird der Druck auf die untersuchte Flüssigkeit übertragen. Für die Messungen bei höheren Drücken wurde die Ölpresse 20 mit dem Zwischenbehälter 18 verwendet.

Beim Übergang vom einen Meßzustand zum anderen wurde die zu untersuchende Flüssigkeit aus dem Piezometer in kleine Metallfläschchen

abgelassen. Diese Flaschen sind dünnwandige Zylinder (Wanddicke 1 mm) aus nichtrostendem Stahl mit aufgelötetem Boden auf der einen Seite und Absperrventil auf der anderen Seite. Durch eine kurze Kapillare aus nichtrostendem Stahl mit 0,6 mm Innendurchmesser kann die Flasche über einen Nippel mit Überwurfmutter an das Auslaßventil der Anlage angeschlossen werden. Es wurden Flaschen in den zwei Größen 20 und 50 cm<sup>3</sup> hergestellt. Die Flaschen wurden zuerst evakuiert; durch ihre Gewichtskonstanz nach Herstellen des Vakuums wurde die Dichte des Absperrventils kontrolliert.

Die Meßgenauigkeit der spezifischen Volumina hängt wesentlich von der Meßgenauigkeit der Temperatur der untersuchten Flüssigkeit im Piezometer ab. Dieser Umstand muß besonders berücksichtigt werden bei Untersuchungen in Bereichen, die beim kritischen Punkt liegen und der Sättigungslinie nahekommen.

Zur Messung der Temperatur wurde ein Platin-Widerstandsthermometer verwendet, das im Wissenschaftlichen Unions-Forschungsinstitut für physikalisch-technische und radiotechnische Messungen (VNIIFTRI<sup>1)</sup>) hergestellt wurde; dabei wurden alle für übliche Thermometer geltenden Forderungen beachtet. Das Widerstandsthermometer wurde in den Thermostat in eine Hülse aus nichtrostendem Stahl verbracht. Nach Einbringung des Thermometers in die Hülse wurde der ringförmige Spalt zwischen der Quarzkappe und der Thermostathülse mit einer Asbestschnur dicht verschlossen, um die Lage des Thermometers zu fixieren und um eine konvektive Wärmeabführung aus dem Thermometer aufgrund der Luftzirkulation längs ihm zu verhindern. Die Verbindungsstellen der Platinklemmen des Thermometers mit den Kupferleitungen der Meßschaltung waren auf Raumtemperaturniveau; u.a. ließen sich dadurch die parasitäre EMK im Stromkreis des Thermometers auf einen sehr geringen Wert reduzieren.

Die Temperatur des Flüssigkeitsthermostats wurde mit  $\pm 0,005 - 0,01$  °C Genauigkeit durch einen automatischen Regler mit Rückführungs-Geber reguliert. Letzterer war von dem Platin-Widerstands-

---

1) VNIIFTRI - Vsesojuznyj naučno-issledovatel'skij institut fiziko-techničeskich i radiotechničeskich izmerenij (Anm.d.Übers.).

thermometer abhängig, das sich in dem thermostatisch regelnden Flüssigkeitsstrom in einer speziellen Hülse befand. Der Regler war mit einem Temperaturfühler ausgerüstet, mit dem sich der während des Versuchs geforderte Temperaturwert der thermostatisch regelnden Flüssigkeit feststellen ließ, und folglich auch der des Piezometers in der zu untersuchenden Flüssigkeit, und zwar mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01 - 0,02$  °C.

Der Widerstand des Thermometers wurde in den Versuchen auf kompensatorische Weise durch Verwendung eines Potentiometers R-308 der Genauigkeitsklasse 0,002 % und einem Normalwiderstand gemessen; letzter wurde (mit 0,001 % Genauigkeit) im Wissenschaftlichen Unions-Forschungsinstitut des Staatskomitees für Normen des Ministerrates der UdSSR (VNIIGK<sup>2)</sup>) geprüft. Der Normalwiderstand wurde bei einer Temperatur von 19 °C in einem Thermostaten nach Heppler mit  $\pm 0,05$  °C Genauigkeit thermostatisch justiert.

Die Messungen wurden bei zwei Arbeitsstromrichtungen im Thermometer durchgeführt; als Endergebnis wurde das mittlere Meßergebnis genommen, wodurch ein Einfluß der Stör-EMK im Stromkreis des Thermometers ausgeschlossen wurde. Nach den durchgeführten Auswertungen lag der Temperaturmeßfehler nicht über  $\pm 0,02$  °C.

Für die Druckmessungen wurden die Druckwaagen MP-600, MP-60 und MP-6 verwendet, deren Eigenschaften den an Manometer der Genauigkeitsklasse 0,05 % gestellten Forderungen entsprechen. Der effektive Querschnitt des Paars Kolben - Zylinder der Monometer wurde im D.I. Mendelejew-Forschungsinstitut der UdSSR für Metrologie (VNIIM<sup>3)</sup>) bestimmt. Die Gewichte wurden mit hoher Genauigkeit bestimmt.

Die Druckwaage wurde über einen zur Hälfte mit Öl gefüllten Trennbehälter mit kleinem Volumen an den oberen Teil des Autoklaven an-

---

2) VNIIGK - Vsesojuznyj naučno-issledovatel'skij institut Gosudarstvennogo komiteta Standartov Soveta Ministrov SSSR (Anm.d.Übers.).

3) VNIIM - Vsesojuznyj naučno-issledovatel'skij institut metrologii imeni D.I. Mendeleeva (Anm.d.Übers.).



geschlossen. Zur Beobachtung der Trenngrenze Öl - Stickstoff war der Behälter mit Plexiglasfenstern versehen, die großen Druck aushalten konnten.

Der absolute Druck der Untersuchungsflüssigkeit in Piezometer wurde bestimmt als Summe der Drücke, die an der Druckwaage ( $p_{\text{Man}}$ ) und am Barometer ( $p_{\text{Bar}}$ ) unter Hinzunahme der Korrektur für die Differenz des Ölniveaus ( $\Delta h_M$ ) im Trennbehälter und unter der Druckwaage, des Quecksilbers im Autoklaven ( $\Delta h_{\text{PT}}$ ) und des Kältemittels in der Kapillare und im Piezometer ( $\Delta h_{\text{FP}}$ ) abgelesen wurden:

$$p = p_{\text{Man}} + p_{\text{Bar}} + \Delta h_M - \Delta h_{\text{PT}} - \Delta h_{\text{FP}}$$

Die Auftriebskorrektur der Gewichte wurde berücksichtigt.

Der Druck des im Piezometer verbleibenden Dampfes nach Senkung des Drucks auf annähernd atmosphärischen Druck wurde durch ein U-förmiges Quecksilbermanometer bestimmt, das über das entsprechende Ventil an den Autoklaven angeschlossen wurde. In den Angaben dieses Manometers wurden die Korrekturen für die Differenz der Quecksilbersäule ( $\Delta h_{\text{PT}}$ ) und der Säule der Untersuchungsflüssigkeit ( $\Delta h_{\text{FP}}$ ) hinzugenommen.

Die Dichte von Freon 11 war definiert als Quotient der Masse der Untersuchungsflüssigkeit, mit der das Piezometer unter Gleichgewichtsbedingungen gefüllt ist, durch das Piezometervolumen.

Das Arbeitsvolumen des Piezometers wurde bei Zimmertemperatur nach der Menge destillierten Wassers bestimmt, mit der es bei genau gemessener Zimmertemperatur und niedrigem Druck (von einigen Atmosphären) gefüllt war, d.h. mit Hilfe jener Kennwerte, für die die Dichte von Wasser zu einem hohen Genauigkeitsgrad bekannt ist (0,001 - 0,003 %). Die Gesamtmenge des aus dem Piezometer abgelassenen Wassers mit der Korrektur für die darin in Dampfform verbleibende Wassermenge und für das Ballastvolumen entspricht (bei Zimmertemperatur) der Anfangsfüllung des Piezometers.

Das Volumen des Piezometers wurde bestimmt, als Produkt aus Wassermenge im Piezometer bei den Anfangswerten mal dem spezifischen Volumen bei diesen Werten. Das spezifische Volumen wurde nach genauen Angaben für den atmosphärischen Druck mit einer geringen Korrektur für den Druck im Piezometer berechnet; diese Korrektur wurde nach genauen Angaben über die Komprimierbarkeit von Wasser bestimmt. Das aus dem Piezometer abgelassene Wasser wurde auf einer Analysenwaage mit  $\pm 0,01$  °C Genauigkeit abgewogen.

Die Eichversuche wurden bei einer Anfangstemperatur der Flüssigkeit im Piezometer von 50 und 70 °C durchgeführt. In diesem Fall war eine thermostatische Regelung des Piezometers mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  °C gewährleistet; die Dichte des Wassers war bei den besagten Temperaturen mit 0,005 % Genauigkeit bekannt. Die ermittelten Werte des Piezometervolumina bei den Temperaturen 50 und 70 °C führten zu einer Temperatur von 20 °C. Die Korrektur für die thermische Ausdehnung des Piezometers wurde nach den Versuchsdaten des Unionsinstituts für Wärmetechnik (VTI<sup>3)</sup>) über die Wärmeausdehnung des Stahls, und die Korrektur für die isothermische Verformung nach der Lovier-Formel bestimmt. Die maximale Gesamtfehlergröße bei der Bestimmung des Piezometervolumens beträgt  $\pm 0,02$  %.

Die Menge der Untersuchungsflüssigkeit im Piezometer bei einem Gleichgewichtszustand auf der Isotherme wurde bestimmt als Summe der aus dem Piezometer nach dem jeweiligen Zustand abgelassenen Flüssigkeitsmassen. Das Wasser wurde aus dem Piezometer über eine Kapillare abgelassen, auf die ein Kühler montiert war, der von fließendem Wasser umspült war; damit konnte die Temperatur der ablaufenden Flüssigkeit unter der Siedetemperatur bei atmosphärischem Druck gehalten werden. Das Freon 11 wurde in eine vorher evakuierte Flasche abgelassen, die an das Abflußventil der Kapillare angeschlossen war. Der untere Teil der Flasche wurde durch ein Eiswassergemisch bis auf annähernd 0 °C gekühlt, um das aus dem Piezometer in die Flasche gelangende Kältemittel zu kondensieren. Nach Schließen des Abflußventils wurde der obere Teil der Flasche mit

---

<sup>3)</sup>VTI - Vsesozuznyj teploteničeskij institut (Anm.d.Übers.).

der Kapillare erwärmt. Das Kältemittel kondensierte in der Flasche, danach wurde das Ventil der Flasche zuge dreht. Die Flasche wurde von der Anlage abgetrennt, bis auf konstantes Gewicht getrocknet und auf einer Analysenwaage gewogen.

Gewöhnlich wurde der Versuch auf der Isotherme mit Maximaldichte begonnen. Während der Temperatursenkung vom einen Gleichgewichtszustand zum anderen veränderte sich die Flüssigkeitsmenge im Ballastvolumen des Piezometers. Die Korrektur für die Veränderung der Wassermenge im Ballastvolumen wurde nach den Wäageergebnissen des Freon 11 hinzuaddiert. Das Freon wurde aus der verlöteten Kapillare nach dem Erreichen des jeweiligen Gleichgewichtszustandes abgelassen. Die geringfügige Korrektur für die Menge der Untersuchungsflüssigkeit, die nach Senken des Drucks auf annähernd atmosphärischen Druck im Piezometer in Gasform verbleibt, wurde rechnerisch bestimmt nach dem mit dem Quecksilbermanometer gemessenen Gasdruck im Piezometer und der Temperatur des Piezometers.

Vor dem Füllen des Piezometers wurde das Freon 11 hintereinander durch die Schott-Filter Nr 2 und 4 hindurchgefiltert. Das auf diese Weise von mechanischen Verunreinigungen gereinigte Freon 11 wurde in ein Gefäß gegossen, das sich 1,5 m über dem Piezometer befand. Die Hauptkapillare wurde vom Sichtfenster abgetrennt und über einen Kühler aus Kupferrohren an das Gefäß mit dem Kältemittel angeschlossen. Das Freon 11 füllte das Piezometer; und nachdem über die Abflußkapillare, deren offenes Ende sich am höchsten Punkt des freien Piezometervolumens befindet, eine bestimmte Kältemittelmenge ausgelaufen war, wurde das Ablaufventil geschlossen. Gleichzeitig wurde ein Teil des Autoklavenglases und des Sichtfensters mit Kältemittel gefüllt. Die Kapillare wurde bei Vorgabe eines geringen (0,2 at) Überdrucks im Autoklaven an das Fenster angeschlossen; dadurch wurde ausgeschlossen, daß Luft ins Piezometer gelangen konnte.

Nach dem Füllen des Piezometers mit der Untersuchungsflüssigkeit stieg der Druck in der Anlage auf 10 - 20  $\text{kp/cm}^2$ , und ein Teil der Untersuchungsflüssigkeit floß aus dem Piezometer ab, bis der Quecksilbermeniskus den elektrischen Kontakt im Sichtfenster er-

reichte. Danach konnte zum Messen der Dichte des Kältemittels übergangen werden.

Die Messung begann mit dem Heizen des elektrischen Heizleiters des Thermostats. Je nach Temperaturzunahme drückte die sich ausdehnende Untersuchungsflüssigkeit das Quecksilber aus dem Sichtfenster; zur Herstellung seines ursprünglichen Niveaus innerhalb des Sichtfensters wurde der Druck durch Zufuhr von komprimiertem Stickstoff in den Autoklaven erhöht. Nach Erreichen des größten Drucks im Versuch auf der jeweiligen Isotherme wurde die Zufuhr von Stickstoff unterbrochen, und der Quecksilbermeniskus wurde am Kontakt durch Ablassen der Untersuchungsflüssigkeit aus dem Piezometer in das Wägegglas aufrechterhalten.

Bei Annäherung der Temperatur an die vorgegebene wurde die Leistung der Heizspirale verringert, und es wurde eine geregelte Spirale angeschlossen, die mit dem Kontaktgeber des automatischen Temperaturreglers verbunden war. Beim weiteren Versuchsablauf war es nicht erforderlich, die Leistung der Heizspiralen von Hand zu regeln; denn der automatische Regler hielt die an seinem Geber eingestellte Temperatur der thermostatisch regelnden Flüssigkeit während des ganzen Versuchs aufrecht.

Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands wurden durch ein Druckwaage der Druck und durch ein normales Platin-Widerstandsthermometer die Temperatur der thermostatisch geregelten Flüssigkeit gemessen. Der Gleichgewichtszustand wurde als erreicht angenommen, wenn die sich mehrmals um 1 g verändernde Last auf den Kolben der Druckwaage (was in Abhängigkeit von dem verwendeten Manometer einer Druckveränderung von 0,002 auf 0,02 kp/cm<sup>2</sup> entspricht) ein deutliches Schließen und Trennen des elektrischen Kontaktes zwischen dem Quecksilberverschluß und der Kontakteinrichtung des Sichtfensters hervorrief. Ein solches System zur Angabe des Gleichgewichtszustands ist sehr sensibel, was vom Standpunkt der Meßgenauigkeit entscheidende Bedeutung hat, besonders bei Untersuchungen im kritischen Bereich.

Beim Übergang zu einem neuen Zustand auf der jeweiligen Isothermen wurde der Druck in der Anlage durch Ablassen von Stickstoff aus dem Autoklaven gesenkt und gleichzeitig Flüssigkeit aus dem Piezometer in die Flasche abgelassen.

Mit einer solchen Versuchsanlage kann man nicht nur auf den Isothermen, sondern auch auf den Isochoren Versuche durchführen. Im letzteren Fall wurde der "Ausgang" auf die jeweilige Isochore nach Erreichen einer bestimmten Anfangstemperatur durch Ablassen einer im voraus berechneten Kältemittelmenge bewerkstelligt. Wie auch bei den isothermischen Messungen wurde der Gleichgewichtszustand als erreicht angenommen, wenn eine Lastveränderung auf den Kolben der Druckwaage um 1 g ein deutliches Schließen und Trennen des elektrischen Kontakts im Sichtfenster hervorrief.

Auf der Versuchsanlage wurden Dichtemessungen von Freon 11 in der flüssigen Phase bei Temperaturen von 0 bis 200 °C und Drücken bis zu 180 kp/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Isothermen der Dichte von Freon 11 in der flüssigen Phase, die nach unseren Angaben in einem  $p, \rho$ -Diagramm konstruiert sind, sind in Abb. 2 dargestellt. Der Meßfehler liegt nicht über  $\pm 0,10\%$ .

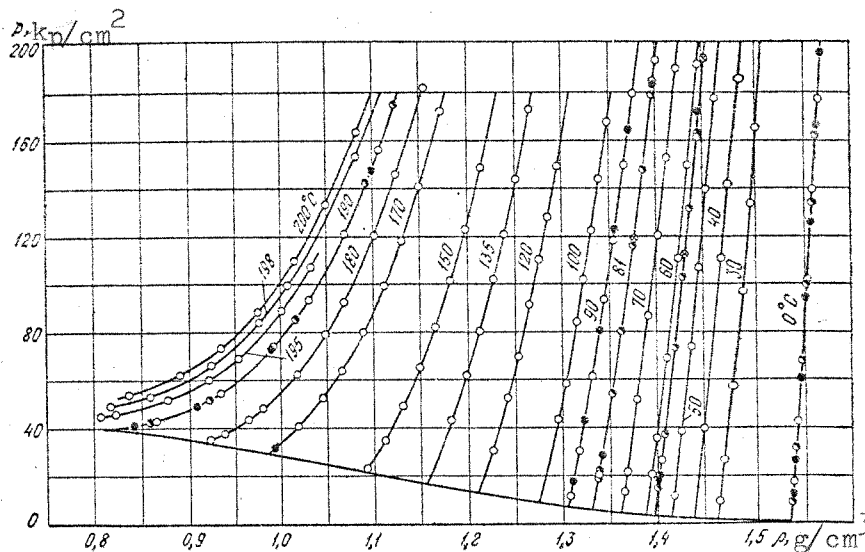


Abb. 2. Isothermen der Dichte von Freon 11 in der flüssigen Phase

Der Versuch, die ermittelten Angaben über die Dichte von flüssigem Freon 11 durch eine relativ einfache Gleichung mathematisch zu beschreiben, führte uns zu einem mathematischen Ausdruck in der Art der Planckschen Gleichung:

$$p = \frac{a}{v^2} + \frac{b}{v^{10}}.$$

Beide Koeffizienten dieser Gleichung hängen von der Temperatur ab:

$$a = -346 + 2,02447 t,$$

$$b = 11,40 + 6,7 \frac{t}{100} + 1,725 \left(\frac{t}{100}\right)^2 + 1,3175 \left(\frac{t}{100}\right)^3.$$

Die angeführte Gleichung beschreibt mit ausreichend großer Genauigkeit die Versuchsdaten im Intervall von 0 - 170 °C bis zur Sättigungslinie. Die Anwendung der Gleichung zur Berechnung der Dichte von flüssigen Freon 11 bei höheren Temperaturen (180 - 200 °C) ist durch die Dichte 0,97 g/cm<sup>3</sup> begrenzt.

In Tab. 1 sind die experimentellen und nach der Gleichung berechneten Angaben über die Dichte von flüssigem Freon 11 aufgeführt. Die nach der Gleichung berechneten Werte der Dichte der flüssigen Phase von Freon 11 mit dem gleichen Temperatur- und Druckbereich sind in Tab. 2 angegeben. Mit einem Sternchen sind die Dichtwerte gekennzeichnet, die aus den Versuchsangaben in dem Bereich stammen, für welchen die Gleichung nicht galt.

T a b e l l e 1

Experimentelle und rechnerische Angaben über die Dichte von Freon 11

$p, \text{kp/cm}^2$	$\rho^{\text{exp}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho^{\text{rech}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\Delta\%$	$p, \text{kp/cm}^2$	$\rho^{\text{exp}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho^{\text{rech}}$ g/cm <sup>3</sup>	$\Delta\%$
0,00°C I Versuch				0,00°C II Versuch			
161,07	1,5649	1,5658	-0,06	195,46	1,5721	1,5721	0,00
132,75	1,5597	1,5603	-0,04	165,31	1,5663	1,5666	-0,02
98,60	1,5535	1,5535	0,00	124,94	1,5585	1,5588	-0,02
67,14	1,5474	1,5472	+0,01	97,00	1,5533	1,5533	0,00
30,65	1,5400	1,5392	+0,05	59,79	1,5460	1,5454	+0,04
8,74	1,5354	1,5341	+0,08	25,40	1,5391	1,5380	+0,07
				11,44	1,5361	1,5348	+0,08

(Fortsetzung)

$p_1$ kp/cm <sup>2</sup>	$p_{exp 3}$ g/cm <sup>3</sup>	$p_{rech 3}$ g/cm <sup>3</sup>	$\Delta p$ %	$p_1$ kp/cm <sup>2</sup>	$p_{exp 3}$ g/cm <sup>3</sup>	$p_{rech 3}$ g/cm <sup>3</sup>	$\Delta p$ %
0,00°C III Versuch				81,00°C I Versuch			
175,84	1,5678	1,5684	-0,04	179,42	1,3944	1,3990	+0,03
138,35	1,5603	1,5612	-0,06	147,92	1,3893	1,3890	+0,02
99,73	1,5526	1,5538	-0,08	115,84	1,3785	1,3785	0,00
41,89	1,5425	1,5419	+0,04	80,16	1,3640	1,3650	-0,07
16,13	1,5371	1,5360	+0,07	53,94	1,3548	1,3546	+0,01
30,00°C				81,00°C II Versuch			
201,48	1,5123	1,5130	-0,05	193,34	1,4037	1,4034	+0,02
164,52	1,5044	1,5050	-0,04	19,87	1,3391	1,3391	0,00
132,74	1,4973	1,4978	-0,03	81,00°C III Versuch			
96,35	1,4888	1,4891	-0,02	183,59	1,4005	1,4002	+0,02
56,68	1,4789	1,4789	0,00	28,10	1,3429	1,3432	-0,02
25,61	1,4706	1,4706	0,00	81,00°C IV Versuch			
8,18	1,4659	1,4654	+0,03	184,29	1,4008	1,4006	+0,01
40,00°C				118,56	1,3790	1,3792	-0,01
185,53	1,4891	1,4889	+0,01	18,75	1,3384	1,3384	0,00
141,30	1,4787	1,4786	+0,01	90,00°C I Versuch			
110,23	1,4710	1,4710	0,00	164,32	1,3735	1,3735	0,00
39,03	1,4514	1,4510	+0,03	122,89	1,3586	1,3590	-0,03
50,00°C				80,42	1,3413	1,3420	-0,05
177,56	1,4662	1,4664	-0,01	42,66	1,3242	1,3250	-0,06
139,27	1,4563	1,4567	-0,03	16,87	1,3111	1,3118	-0,05
106,74	1,4476	1,4478	-0,01	90,00°C II Versuch			
73,42	1,4381	1,4381	0,00	179,66	1,3792	1,3788	+0,03
37,91	1,4272	1,4272	0,00	148,71	1,3685	1,3684	+0,01
11,06	1,4184	1,4184	0,00	118,35	1,3571	1,3572	-0,01
57,00°C I Versuch				93,17	1,3471	1,3474	-0,02
161,28	1,4468	1,4468	0,00	60,88	1,3331	1,3336	-0,04
26,02	1,4051	1,4051	0,00	29,68	1,3183	1,3186	-0,02
57,00°C II Versuch				11,03	1,3084	1,3084	0,00
172,08	1,4488	1,4496	-0,05	100,00°C			
17,77	1,4031	1,4024	+0,05	167,66	1,3521	1,3516	+0,04
57,00°C III Versuch				143,78	1,3429	1,3428	+0,01
194,14	1,4553	1,4556	-0,02	122,49	1,3343	1,3343	0,00
111,96	1,4328	1,4332	-0,03	102,17	1,3255	1,3260	-0,04
18,63	1,4028	1,4028	0,00	84,10	1,3173	1,3176	-0,02
57,00°C IV Versuch				58,35	1,3056	1,3052	+0,03
161,48	1,4471	1,4471	0,10	43,16	1,2966	1,2968	-0,02
131,46	1,4397	1,4388	+0,06	23,26	1,2854	1,2854	0,00
102,49	1,4289	1,4302	-0,09	11,31	1,2784	1,2781	+0,02
73,26	1,4200	1,4212	-0,08	120,00°C			
36,50	1,4087	1,4090	-0,02	149,68	1,2966	1,2956	+0,08
14,23	1,4011	1,4011	0,00	127,96	1,2860	1,2856	+0,03
60,00°C				110,50	1,2769	1,2769	0,00
192,88	1,4484	1,4486	-0,01	91,78	1,2665	1,2665	0,00
149,43	1,4368	1,4368	0,00	69,70	1,2531	1,2534	-0,02
110,28	1,4254	1,4256	-0,01	52,16	1,2414	1,2418	-0,03
68,44	1,4122	1,4125	-0,02	30,38	1,2252	1,2255	-0,02
34,99	1,4009	1,4009	0,00	17,25	1,2142	1,2142	0,00
15,29	1,3937	1,3937	0,00	135,00°C			
70,00°C				173,30	1,2699	1,2690	+0,07
189,74	1,4261	1,4261	0,00	144,08	1,2547	1,2542	+0,04
152,69	1,4153	1,4155	-0,01	121,19	1,2414	1,2414	0,00
120,15	1,4052	1,4056	-0,03	102,38	1,2296	1,2298	-0,02
86,44	1,3939	1,3948	-0,06	80,55	1,2142	1,2147	-0,04
51,21	1,3812	1,3818	-0,04	62,36	1,2000	1,2008	-0,07
21,12	1,3694	1,3698	-0,03	42,84	1,1827	1,1834	-0,06
12,76	1,3660	1,3660	0,00	22,76	1,1618	1,1624	-0,05

(Fortsetzung)

$p_1$ kp/cm <sup>2</sup>	$p_{exp3}$ g/cm <sup>3</sup>	$p_{rech3}$ g/cm <sup>3</sup>	$\Delta p$ %	$p_1$ kp/cm <sup>2</sup>	$p_{exp3}$ g/cm <sup>3</sup>	$p_{rech3}$ g/cm <sup>3</sup>	$\Delta p$ %
150,00°C				190,00°C II Versuch			
149,10	1,2171	1,2168	+0,02	157,07	1,1086	1,1080	+0,06
123,66	1,2003	1,2003	0,00	121,68	1,0704	1,0700	+0,04
101,97	1,1841	1,1841	0,00	93,99	1,0315	1,0310	+0,05
82,12	1,1672	1,1672	0,00	73,59	0,9908	1,9908	0,00
65,50	1,1500	1,1512	-0,10	54,89	0,9336	—	—
49,25	1,1328	1,1328	0,00	43,42	0,8647	—	—
34,41	1,1132	1,1132	0,00	190,00°C III Versuch			
23,15	1,0945	1,0945	0,00	175,96	1,1250	1,1242	+0,07
170,00°C				143,39	1,0945	1,0945	0,00
173,10	1,1775	1,1775	0,00	86,07	1,0163	1,0163	0,00
141,59	1,1542	1,1514	-0,02	52,32	0,9221	—	—
119,09	1,1345	1,1350	-0,04	42,83	0,8589	—	—
99,93	1,1155	1,1158	-0,03	195,00°C			
80,51	1,0922	1,0922	0,00	108,34	1,0341	1,0336	+0,05
64,57	1,0692	1,0692	0,00	89,89	1,0019	1,0012	+0,07
52,36	1,0481	1,0476	+0,05	69,90	0,9540	0,9538	+0,02
40,89	1,0228	1,0228	0,00	60,70	0,9212	—	—
31,92	0,9966	0,9974	-0,08	52,30	0,8773	—	—
180,00°C				46,43	0,8221	—	—
182,61	1,1570	1,1570	0,00	45,22	0,8007	—	—
146,28	1,1277	1,1282	-0,04	200,00°C			
121,20	1,1032	1,1038	-0,05	164,23	1,0844	1,0842	+0,02
93,40	1,0700	1,0700	0,00	131,20	1,0501	1,0506	-0,02
79,78	1,0495	1,0495	0,00	110,78	1,0162	1,0170	-0,08
63,13	1,0184	1,0184	0,00	89,17	0,9751	0,9754	-0,03
48,60	0,9808	0,9812	-0,04	74,02	0,9342	—	—
43,62	0,9646	—	—	62,92	0,8905	—	—
37,85	0,9385	—	—	54,49	0,8359	—	—
190,00°C I Versuch							
148,57	1,1000	1,0998	+0,02				
73,67	0,9902	1,9906	-0,04				
49,67	0,9088	—	—				
41,44	0,8423	—	—				



Dichte der flüssigen Phase von Freon 11

$\rho$ , $\text{kg/cm}^3$	$\rho$ , $\text{g/cm}^3$ bei $t$ , $^{\circ}\text{C}$								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
10	1,5344	1,5120	1,4890	1,4660	1,4418	1,4177	1,3916	1,3646	1,3372
20	1,5367	1,5145	1,4917	1,4688	1,4450	1,4212	1,3953	1,3692	1,3420
30	1,5389	1,5170	1,4944	1,4716	1,4482	1,4245	1,3990	1,3735	1,3468
40	1,5412	1,5194	1,4970	1,4744	1,4512	1,4278	1,4026	1,3776	1,3512
50	1,5434	1,5217	1,4996	1,4772	1,4542	1,4310	1,4062	1,3814	1,3555
60	1,5456	1,5240	1,5021	1,4798	1,4572	1,4341	1,4098	1,3852	1,3596
70	1,5478	1,5262	1,5044	1,4824	1,4599	1,4372	1,4132	1,3890	1,3636
80	1,5499	1,5284	1,5068	1,4850	1,4626	1,4402	1,4164	1,3926	1,3675
90	1,5520	1,5306	1,5092	1,4876	1,4653	1,4432	1,4196	1,3960	1,3713
100	1,5539	1,5328	1,5115	1,4900	1,4680	1,4461	1,4226	1,3992	1,3750
110	1,5559	1,5349	1,5138	1,4924	1,4706	1,4489	1,4256	1,4024	1,3786
120	1,5579	1,5370	1,5161	1,4948	1,4732	1,4516	1,4286	1,4056	1,3821
130	1,5598	1,5390	1,5184	1,4971	1,4758	1,4543	1,4315	1,4088	1,3856
140	1,5618	1,5410	1,5206	1,4994	1,4782	1,4569	1,4344	1,4118	1,3890
150	1,5637	1,5430	1,5227	1,5017	1,4806	1,4594	1,4372	1,4148	1,3922
160	1,5656	1,5451	1,5248	1,5040	1,4829	1,4619	1,4400	1,4177	1,3954
170	1,5674	1,5471	1,5268	1,5062	1,4852	1,4644	1,4427	1,4206	1,3985
180	1,5692	1,5490	1,5288	1,5085	1,4876	1,4669	1,4453	1,4233	1,4015
190	1,5710	1,5508	1,5308	1,5107	1,4900	1,4694	1,4479	1,4260	1,4044
200	1,5727	1,5527	1,5328	1,5129	1,4923	1,4718	1,4504	1,4288	1,4074

(Fortsetzung)

$\rho$ , $\text{kg/cm}^3$	$\rho$ , $\text{g/cm}^3$ bei $t$ , $^{\circ}\text{C}$									
	90	100	120	135	150	170	180	190	195	200
10	1,3078	1,2772	—	—	—	—	—	—	—	—
20	1,3135	1,2836	1,2170	1,1594	—	—	—	—	—	—
30	1,3188	1,2894	1,2254	1,1704	1,1064	0,9914	—	—	—	—
40	1,3239	1,2952	1,2332	1,1807	1,1210	1,0206	0,9498*	—	—	—
50	1,3287	1,3008	1,2406	1,1901	1,1336	1,0430	0,9862	0,8990*	0,8616*	—
60	1,3332	1,3060	1,2474	1,1988	1,1452	1,0614	1,0106	0,9526*	0,9182*	0,8733*
70	1,3376	1,3110	1,2536	1,2071	1,1556	1,0772	1,0312	0,9826	0,9536	0,9200*
80	1,3420	1,3158	1,2597	1,2148	1,1652	1,0915	1,0498	1,0016	0,9798	0,9524*
90	1,3462	1,3204	1,2656	1,2218	1,1741	1,1044	1,0652	1,0238	1,0016	0,9772
100	1,3502	1,3248	1,2711	1,2284	1,1824	1,1160	1,0790	1,0404	1,0202	0,9980
110	1,3540	1,3292	1,2764	1,2344	1,1902	1,1264	1,0914	1,0550	1,0360	1,0158
120	1,3578	1,3332	1,2816	1,2408	1,1976	1,1360	1,1026	1,0680	1,0500	1,0314
130	1,3616	1,3372	1,2865	1,2465	1,2016	1,1450	1,1130	1,0798	1,0626	1,0450
140	1,3652	1,3412	1,2913	1,2521	1,2112	1,1532	1,1226	1,0908	1,0742	1,0580
150	1,3687	1,3450	1,2958	1,2573	1,2174	1,1609	1,1315	1,1010	1,0850	1,0692
160	1,3722	1,3488	1,3002	1,2624	1,2232	1,1684	1,1398	1,1101	1,0952	1,0799
170	1,3755	1,3521	1,3044	1,2673	1,2285	1,1756	1,1476	1,1192	1,1047	1,0900
180	1,3788	1,3560	1,3086	1,2720	1,2336	1,1825	1,1550	1,1274	1,1133	1,0992
190	1,3820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	1,3852	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Redaktionseingang  
18. März 1969

Stuttgart, den 3.2.1978

übersetzt von

*Ottmar Pertschi*  
(Ottmar Pertschi)  
Dipl.-Übersetzer