



Viskositäts- und Dichtemessungen an n-Butan und Isobutan in größeren Temperatur- und Druckbereichen

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von

Sebastian Herrmann, geb. am **27.07.1981** in **Löbau**
aus **Ruppersdorf/O. L.**

urn:nbn:de:gbv:28-diss2015-0158-0

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
Universität Rostock
September 2014

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dipl.-Phys. Dr. h. c. E. Hassel, Universität Rostock
Prof. Dr. rer. nat. habil. E. Vogel, Universität Rostock

Tag der Einreichung: 27. September 2014

Tag der Verteidigung: 3. März 2015

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde an der Universität Rostock im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Vogel sowie am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik mit der Betreuung durch Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Hassel erarbeitet. Ich möchte allen, die mir dabei Hilfe zuteil werden ließen, an dieser Stelle ganz herzlich danken.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. E. Vogel für die sehr interessante und auch anspruchsvolle Aufgabenstellung, insbesondere aber auch für die außerordentlich gute Betreuung und Unterstützung während des Bearbeitungszeitraums und auch darüber hinaus bis zur Fertigstellung der schriftlichen Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Hassel bedanke ich mich für die sehr angenehme Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, die finanzielle Unterstützung sowie die Nutzung der mechanischen Werkstatt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Span danke ich für zwei Forschungsaufenthalte am Lehrstuhl für Thermodynamik der Ruhr-Universität Bochum und seine stete Hilfsbereitschaft bei Fragen.

Herrn Dr. E. Bich möchte ich für sein großes Interesse am Experiment und die teils tatkräftige Unterstützung bei experimentellen Problemstellungen sowie bei der Auswertung der Messungen danken. Herrn K. Voß gebührt Dank für die Unterstützung bei den Messungen.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, namentlich Herrn P. Kumm und Herrn M. Riedel, danke ich für die gute Unterstützung bei technischen Problemen an der Apparatur sowie Herrn Dipl.-Ing. H. Grabow von der Elektronikwerkstatt für die tatkräftige Unterstützung.

Ich möchte mich bei allen anderen noch nicht genannten Mitarbeitern der Abteilung Physikalische Chemie und des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik herzlich für die sehr angenehme Zeit in Rostock bedanken.

Ein besonderer Dank gebührt der Studienstiftung des deutschen Volkes für die finanzielle und ideelle Unterstützung dieses Promotionsvorhabens sowie dem Fachgebiet Technische Thermodynamik der Hochschule Zittau/Görlitz unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. H.-J. Kretzschmar für die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Der größte Dank gebührt meiner Familie, insbesondere meiner lieben Frau Ines und auch meinen Eltern, die mich in dieser Zeit mit Verständnis und Nachsicht unterstützt haben, sodass wir die Belastungen gemeinsam tragen konnten. Danke!

Rostock, im September 2014

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Schwingdrahtviskosimeter	4
2.1 Theoretische Grundlagen der Schwingdrahtviskosimetrie	5
2.1.1 Mechanik einer gedämpften harmonischen Schwingung	5
2.1.2 Strömungsmechanisches Problem	9
2.1.2.1 Bewegungsgleichung	9
2.1.2.2 Lösung	13
2.1.2.3 Kraft zwischen Draht und Fluid	14
2.1.2.4 Transiente Terme	15
2.2 Messprinzip	16
2.2.1 Arbeitsgleichungen	16
2.2.1.1 Viskositätsberechnung bei bekannter Dichte	16
2.2.1.2 Simultane Berechnung von Viskosität und Dichte	18
2.2.2 Korrekturen	18
2.2.2.1 Temperaturkorrektur für Drahtradius und Drahtdichte . . .	18
2.2.2.2 Begrenzungseffekt	18
2.2.2.3 Dissipation von Energie	20
2.2.2.4 Uniform des Drahtes	20
2.2.3 Gleiteffekt	21
2.2.4 Fehlerrechnung	22
3 Experimentelle Anordnung	25
3.1 Schwingdrahtviskosimeter	25
3.1.1 Bauvorschriften	25
3.1.2 Konstruktiver Aufbau	27
3.1.3 Elektronische Signalauswertung	30
3.1.4 Ermittlung der Parameter der gedämpften harmonischen Schwingung	31
3.2 Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage	32
3.2.1 Messprinzip	32
3.2.2 Austausch des Senkkörpers	33
3.2.3 Volumen von Senkkörper und Gehänge	35
3.2.4 Temperatur- und Druckkorrektur der Volumina von Senkkörper und Gehänge	36
3.2.5 Kraftübertragungsfehler	39
3.2.6 Fehlerrechnung der Dichtemessung	39

3.3	Druckmessung und Gassystem	40
3.3.1	Druckmessung	42
3.3.2	Gassystem	44
3.3.3	Vakuumsystem	45
3.4	Temperaturmessung und -regelung	45
3.5	Thermostatisierung	46
3.6	Gesamtanlage	48
4	Messungen an Helium, Stickstoff, n-Butan und Isobutan	51
4.1	Messablauf der Viskositäts- und Dichtemessungen	51
4.2	Auswertung der Messdaten	52
4.2.1	Temperaturkorrektur	52
4.2.2	Dichteentwicklung des Viskositätskoeffizienten	53
4.3	Helium	54
4.3.1	Ergebnisse der Dichtemessungen an Helium	55
4.3.2	Kalibrierung der Viskosimeter	57
4.3.3	Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Helium	59
4.4	Stickstoff	62
4.4.1	Ergebnisse der Dichtemessungen an Stickstoff	63
4.4.2	Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Stickstoff	64
4.5	n-Butan	71
4.5.1	Ergebnisse der Dichtemessungen an n-Butan	72
4.5.2	Ergebnisse der Viskositätsmessungen an n-Butan	75
4.6	Isobutan	80
4.6.1	Ergebnisse der Dichtemessungen an Isobutan	82
4.6.2	Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Isobutan	85
5	Vergleich der experimentellen Dichten für n-Butan und Isobutan mit Zustandsgleichungen	91
5.1	Zustandsgleichungen des Schrifttums und Vergleich mit Dichtedaten für n-Butan	91
5.2	Zustandsgleichungen des Schrifttums und Vergleich mit Dichtedaten für Isobutan	98
6	Vergleich der experimentellen Resultate für n-Butan und Isobutan mit Viskositätszustandsflächen	107
6.1	Viskosität in Abhängigkeit von Druck und insbesondere Dichte	109
6.2	Viskositätskorrelationen des Schrifttums und experimentelle Daten für n-Butan und Isobutan	112
6.3	Viskositätskorrelationen auf Basis des Restgrößenkonzepts und des <i>Friction-Theory</i> -Modells	116
6.3.1	Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte	117
6.3.2	Residualviskosität	119
6.3.2.1	Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität	119
6.3.2.2	Höhere Terme der Residualviskosität	120
6.3.3	<i>Friction</i> -Term	120
6.3.4	Extrapolationsverhalten der Viskositätszustandsflächen	122
6.3.5	Viskosität im nahe kritischen Bereich	125

6.4	Vergleich der experimentellen Viskositätswerte für n-Butan	130
6.5	Vergleich der experimentellen Viskositätswerte für Isobutan	135
7	Zusammenfassung	140
Anhang		146
A	Experimentelle Daten	146
A.1	Viskositäts- und Dichtemessungen an Helium	146
A.2	Viskositäts- und Dichtemessungen an Stickstoff	151
A.3	Viskositäts- und Dichtemessungen an n-Butan	154
A.4	Viskositäts- und Dichtemessungen an Isobutan	165
A.5	Abbildungen zu den Viskositätsmessungen an Helium	186
A.6	Abbildungen zu den Viskositätsmessungen an n-Butan	188
A.7	Abbildungen zu den Viskositätsmessungen an Isobutan	192
B	Korrigierte Viskositätsdaten im Limit von Nulldichte für Ethan, Propan, n-Butan und Isobutan	200
Literaturverzeichnis		210

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

a	Temperaturleitfähigkeit, $[a] = \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
B_η	Zweiter Viskositätsvirialkoeffizient, $[B_\eta] = \text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$
C	dimensionslose Kraft pro Längeneinheit
c	Schallgeschwindigkeit, $[c] = \text{m s}^{-1}$
c_{ij}	elastische Moduli, $[c_{ij}] = \text{GPa}$
D	Dämpfungskoeffizient, $[D] = \text{N s m}^{-1}$
E	Elastizitätsmodul, $[E] = \text{GPa}$
$\bar{\mathbf{F}}$	Kraftvektor
$\tilde{\mathfrak{F}}$	Kraft pro Längeneinheit, $[\tilde{\mathfrak{F}}] = \text{N m}^{-1}$
F_A	Auftriebskraft, $[F_A] = \text{N}$
F_G	Gewichtskraft, $[F_G] = \text{N}$
f	Funktion $f(\sigma)$ der Lösungsfunktion für Φ_0
f	Frequenz, $[f] = \text{s}^{-1}$
g	Funktion $g(\sigma)$ der Lösungsfunktion für Φ_1
g	Amplitude der transienten Terme
H	Faktor zur Reduzierung der Viskosität
H	Übergangsfunktion für die kritische Erhöhung der Viskosität
h	Höhe, $[h] = \text{m}$
I	Flächenträgheitsmoment, $[I] = \text{m}^4$
I_0, I_1	modifizierte Besselfunktionen
i	imaginäre Einheit, $i^2 = -1$
K	Federkonstante, $[K] = \text{N m}^{-1}$
K	Kompressionsmodul, $[K] = \text{GPa}$
K_0, K_1	modifizierte Besselfunktionen
Kn	Knudsen-Zahl
k, k'	frequenzabhängige Größen als Maß für zusätzliche Masse und Dämpfung
L	Länge, $[L] = \text{m}$
M	molare Masse, $[M] = \text{kg kmol}^{-1}$
Ma	Mach-Zahl
m	Masse, $[m] = \text{g}$
m	Polynomgrad der reziprok reduzierten Temperatur τ
n	Polynomgrad der reduzierten Dichte δ
O	Ordnung
p	Druck, $[p] = \text{MPa}$

Q_0	systemabhängige fluidspezifische Amplitude, $[Q_0] = \text{m}^{-1}$
q_C	Wellenzahl
q_D	systemabhängiger fluidspezifischer Parameter
R	Drahtradius, $[R] = \text{m}$
R	elektrischer Widerstand, $[R] = \Omega$
R_e	Streckgrenze, $[R_e] = \text{N mm}^{-2}$
R_m	Zugfestigkeit, $[R_m] = \text{N mm}^{-2}$
R_N	Restglied der Taylor-Reihenentwicklung
Re	Reynolds-Zahl
r	Radialkoordinate
S	Referenzwert für den Viskositätskoeffizienten, $S = 10 \mu\text{Pas}$
T	thermodynamische Temperatur, $[T] = \text{K}$
T	korrigierte Einspannkraft, $[T] = \text{N}$
T_R	reduzierte Temperatur, $T_R = T(298,15 \text{ K})^{-1}$
T^*	reduzierte Temperatur, $T^* = k_B T \varepsilon^{-1}$
t	Zeit, $[t] = \text{s}$
U	Spannung, $[U] = \text{V}$
V	Volumen, $[V] = \text{cm}^3$
v	Geschwindigkeit, $[v] = \text{m s}^{-1}$
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
x	Molenbruch
Y	Übergangsfunktion für die kritische Erhöhung der Viskosität
y	Auslenkung, $[y] = \text{m}$
y_0	Amplitude, $[y_0] = \text{m}$
z	Längenkoordinate
z	universeller kritischer Exponent

Griechische Formelzeichen

α	dimensionslose Einspannkraft
α	isobarer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient, $[\alpha] = \text{K}^{-1}$
α_p	isobarer thermischer Volumenausdehnungskoeffizient, $[\alpha_p] = \text{K}^{-1}$
$\bar{\alpha}$	Mittelwert des isobaren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, $[\bar{\alpha}] = \text{K}^{-1}$
β	dimensionslose Masse des Fluids
β'	dimensionslose Dämpfung des Fluids
Δ	logarithmisches Dekrement
Δ	relative Abweichung
Δ	Laplace-Operator, $\Delta \equiv \nabla^2$
δ	reduzierte Dichte, $\delta = \rho \rho_c^{-1}$
δ_{GSD}	Grenzschichtdicke
δ_{WW}	Verhältnis der Potenzialparameter für Wechselwirkungen
ε	dimensionslose Amplitude
ε/k_B	Skalenfaktor der Energie bzw. Potenzialtiefe, $[\varepsilon/k_B] = \text{K}$
ζ	dimensionslose Länge

η	dynamische Viskosität, $[\eta] = \mu\text{Pa s}$
η_0	Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte, $[\eta_0] = \mu\text{Pa s}$
η_1	Koeffizient für die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität, $[\eta_1] = \mu\text{Pa s m}^3 \text{ kg}^{-1}$ bzw. $[\eta_1] = \mu\text{Pa s m}^3 \text{ kmol}^{-1}$
$\eta_{1\dots 6}$	höhere Viskositätskoeffizienten der Reihe in reduzierter Dichte, $[\eta_{1\dots 6}] = \mu\text{Pa s}$
θ	reduzierte Temperatur, $\theta = T T_c^{-1}$
θ	Winkelkoordinate
θ_{WW}	Verhältnis der Potenzialparameter für Wechselwirkungen
κ_i, κ_{ij}	temperaturabhängige Reibungsparameter
Λ	mittlere freie Weglänge, $[\Lambda] = \text{m}$
λ	Wärmeleitfähigkeit, $[\lambda] = \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
λ	erste Lamé-Konstante
ν	Querkontraktionszahl
ν	kinematische Viskosität, $[\nu] = \text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$
ν	Dämpfungskonstante transienter Terme
ξ	dimensionslose Auslenkung
ξ	Korrelationslänge, $[\xi] = \text{m}$
ρ	Dichte, $[\rho] = \text{kg m}^{-3}$
$\bar{\rho}$	molare Dichte, $[\bar{\rho}] = \text{kmol m}^{-3}$
σ	Spannung, $[\sigma] = \text{N mm}^{-2}$
σ	Skalenfaktor der Länge bzw. Stoßdurchmesser, $[\sigma] = \text{nm}$
σ	gewichtete Standardabweichung
σ	dimensionslose Radialkoordinate
τ	reziprok reduzierte Temperatur, $\tau = T_c T^{-1}$
τ	Spannungstensor
τ	Periodendauer, $[\tau] = \text{s}$
$\tau, \tilde{\tau}$	dimensionslose Zeit
Φ	dimensionslose Strömungsfunktion
ϕ	Eigenvektor des Oszillators
Ψ	Strömungsfunktion
Ω	dimensionslose Kreisfrequenz
ω	Kreisfrequenz, $[\omega] = \text{s}^{-1}$
$\tilde{\omega}$	dimensionslose Kreisfrequenz
∇	Nabla-Operator
\mathfrak{S}_η	effektiver Streuquerschnitt für den Viskositätskoeffizienten, $[\mathfrak{S}_\eta] = \text{m}^2$

Konstanten

g	Fallbeschleunigung, $g = 9,8143 \text{ m s}^{-2}$ für Rostock
k_B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ [1]
N_A	Avogadro-Zahl, $N_A = 6,02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [1]
R_G	universelle molare Gaskonstante, $R_G = 8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1]

Indizes

a	attraktiv
abs	absolut
ber	berechnet
c	kritisch (Engl.: critical)
D	Draht
DDG	Differenzdruckgeber
Diss	Dissipation
exp	experimentell
F	unter Nutzung des <i>Friction-Theory</i> -Konzepts berechneter Viskositätskoeffizient
Fluid	Flüssigkeit oder Gas
G	Gehänge, Gewicht
Gas	Gas
g	Grundbeitrag
ges	gesamt
h	hoch dichter Bereich
hyd	hydrostatisch
i, id	ideal
iso	isotherm
KÜF	Kraftübertragungsfehler
kal	kalibriert
kor	korreliert
max	Maximalwert
nom	nominell
Off	Offset
Res	Residual- oder Exzessviskosität
r	radial
r	repulsiv
S	Senkkörper
SG	Senkkörper und Gehänge
s	Sättigungszustand
T	nominelle Temperatur
tr	tripel (Größe am Tripelpunkt)
Vak	Vakuum
ZGL	Zustandsgleichung
Zyl	Zylinder
0	Vakuum
0	Größe zum Zeitpunkt $t = 0$
0	Umgebungsbedingungen (z. B. p_0, T_0)
θ	tangential
λ	Wert auf der Lambda-Kurve von Helium ^4He

Hochgestellte Indizes

g	größter Druck, bezogen auf die Lambda-Kurve
k	kleinster Druck, bezogen auf die Lambda-Kurve
l	logarithmischer Term
*	reduzierte bzw. besonders gekennzeichnete Größe
'", "", "", """	1., 2., 3., 4. Ableitung
"	Zoll (Engl.: inch), $1'' = 0,0254$ m
0	nullte Ordnung
1	erste Ordnung

Abkürzungen

A/D	Analog/Digital
ADTM	Absolutdrucktransmitter
CAD	rechnergestütztes Konstruieren (Engl.: computer-aided design)
CF	CONFLAT
D/A	Digital/Analog
DDG	Differenzdruckgeber
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin
DKD	Deutscher Kalibrierdienst, Braunschweig
DMA	direkter Speicherzugriff (Engl.: direct memory access)
FIR	endliche Impulsantwort (Engl.: finite impulse response)
GERG	Groupe Européen De Recherches Gazières, Brüssel, Belgien
I/O	Eingang/Ausgang (Engl.: input/output)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, NC, USA
MIG	Metallschweißen mit inerten Gasen
NBS	National Bureau of Standards (1901–1988), heute: NIST
NIST	National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, und Gaithersburg, MD, USA
ODRPACK	Programmpaket für die Regression unter Nutzung rechtwinkliger Abstände (Engl.: orthogonal distance regression package)
PID	Proportional-Integral-Differenzial (Engl.: proportional integral derivative)
ppm	Millionstel (Engl.: parts per million)
REFPROP	Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties
r.m.s.	Wurzel der gemittelten Quadrate der relativen Fehler (Engl.: root mean squares)
s.d.	Standardabweichung (Engl.: standard deviation)
V	Ventil
WIG	Wolfram-Inertgasschweißen

1 Einleitung

Die Energiewende stellt in der heutigen Zeit eine der größten Herausforderungen auf dem Gebiet der Energietechnik dar. Einen Beitrag zum Erreichen der anspruchsvollen Ziele für die Energiewende und einen verbesserten Klimaschutz können zum einen die effizientere Nutzung von Arbeitsfluiden in Prozessen und Anlagen der Energie- und Verfahrenstechnik und zum anderen der Einsatz von Fluiden mit geringem Treibhauseffekt und Ozonabbaupotenzial als Ersatz klimaschädlicher Fluide leisten.

Eine wesentliche Grundvoraussetzung zur fundierten Dimensionierung und Optimierung von Apparaten in der Energie- und Verfahrenstechnik ist die genaue Kenntnis thermophysikalischer Eigenschaften von Arbeitsfluiden mit industrieller Bedeutung. Thermodynamische Referenzzustandsgleichungen in Form einer Fundamentalgleichung der freien Energie sind geeignet, die thermodynamischen Eigenschaften von Arbeitsfluiden mit einer geringen Unsicherheit bereitzustellen. Diese Zustandsgleichungen sind heutzutage für viele Fluide mit industrieller Bedeutung verfügbar. Ihre Erstellung basiert auf hoch genauen Messwerten, die mit einem modernen Strukturoptimierungsverfahren innerhalb ihrer Messunsicherheit wiedergegeben werden. Im Ergebnis stehen in sich konsistente und gut extrapolierte Algorithmen zur Verfügung.

Für die Transporteigenschaften wurden im Rahmen eines Forschungsprogramms der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) Viskositätskorrelationen erstellt mit dem Ziel, genaue, in sich konsistente und theoretisch gut fundierte Zustandsflächen der Transportgrößen von Fluiden für industriell bedeutende Anwendungen bereitzustellen. Dabei wurden zunächst für Kohlendioxid und Ethan neue Korrelationen für die Viskosität η und die Wärmeleitfähigkeit λ entwickelt, wofür neuere Messungen einschließlich solcher, die die kritische Erhöhung der Viskositäts- und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten, η_c und λ_c , betraten, berücksichtigt wurden. Die experimentellen Untersuchungen im nahe kritischen Gebiet wurden durch die nahe Raumtemperatur liegenden kritischen Temperaturen der beiden Fluide begünstigt. In fluiden Systemen nahe eines kritischen Punktes werden weitreichende thermische Fluktuationen dominant, die Anomalien in den thermodynamischen und den Transporteigenschaften hervorrufen. Dies führt zu Divergenzen für die Wärmeleitfähigkeit λ als auch für die Viskosität η eines Fluids am kritischen Punkt. Die kritische Erhöhung der Viskosität beläuft sich auf $\eta_c/\eta > 0,01$ bei $T/T_c - 1 < 0,01$ und $T > T_c$, wobei diese auch mit einem theoretischen Modell gut beschrieben werden kann. Im nahe kritischen Bereich sind Messergebnisse mit einer geringen Unsicherheit umso schwieriger zu erhalten, je weiter die kritische Temperatur von Raumtemperatur entfernt ist. Für Propan, eine weitere im Rahmen des IUPAC-Programms untersuchte Substanz, konnte aufgrund der großen Unsicherheiten für die Messwerte im nahe kritischen Gebiet die kritische Erhöhung der Viskosität nicht korreliert werden. Analoge Probleme hinsichtlich der kritischen Erhöhung ergaben sich schließlich auch

für zwei weitere in diesem Forschungsprojekt untersuchte Fluide, n-Butan und Isobutan. Die Viskositätskorrelationen für diese beiden Fluide sind durch Unsicherheiten von (3 bis 6) % im jeweiligen Gültigkeitsbereich charakterisiert, basierend auf den Unsicherheiten der zugrunde liegenden experimentellen Viskositätsdaten, und erreichen damit das von der IUPAC formulierte Ziel genauer Viskositätskorrelationen nicht.

Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung genauer Viskositätsmesswerte wurden auch theoretische Methoden entwickelt, mit denen die thermophysikalischen Eigenschaften *ab-initio*, d. h. ohne den Einsatz von experimentellen Ergebnissen, berechnet werden können. Allerdings sind diese Methoden lediglich in eng abgegrenzten thermodynamischen Bereichen, z. B. im Limit von Nulldichte, und nur für Moleküle mit wenigen Atomen, z. B. Wasser, Schwefelwasserstoff, Methan und Ethylenoxid, mit der heutigen Rechentechnik anwendbar.

Die Viskosität η wird in weiten fluiden Bereichen im Allgemeinen in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte korreliert. Da die meisten Messungen der Viskosität als Funktion von Druck p und Temperatur T durchgeführt wurden und im Schrifttum als $\eta(p,T)$ -Werte dokumentiert sind, wird eine Zustandsgleichung für die jeweilige Substanz benötigt, um aus p und T eine Dichte ρ zu berechnen. Damit verbunden ist eine Weitergabe der Unsicherheit der Dichteberechnung an den Viskositätskoeffizienten. Im nahe kritischen Gebiet führen die stark zunehmenden Werte für den Kompressibilitätskoeffizienten und den thermischen Expansionskoeffizienten zu besonders großen Unsicherheiten in der Dichte und demzufolge auch in der Viskosität. Daher werden Unsicherheiten einer Zustandsgleichung im nahe kritischen Gebiet oft als Unsicherheit im Druck angegeben. Ein weiterer Ansatz nutzt die verfügbaren Referenzzustandsgleichungen, um durch Aufspalten des Druckes in einen attraktiven und einen repulsiven Anteil eine Modellierung der Viskosität im Bereich höherer Drücke bzw. Dichten durchzuführen. Hierzu sind aber auch gute experimentelle Daten notwendig.

Von Seibt wurde im Ergebnis seiner Dissertation in unserer Arbeitsgruppe gezeigt, dass bei simultanen Viskositäts- und Dichtemessungen Unsicherheiten in der Viskosität von (0,25 bis 0,4) % in einem größeren Temperatur- und Druckbereich einschließlich des nahe kritischen Gebiets möglich sind. Dazu sind Unsicherheiten von 0,1 % oder besser mit der integrierten Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage als Voraussetzung zu realisieren. Die Ergebnisse von Seibt für Ethan und Propan sind als primäre experimentelle Daten für die Überarbeitung der verfügbaren Viskositätszustandsflächen geeignet. Mit Messungen an n-Butan und Isobutan sollen im Ergebnis der vorliegenden Arbeit Voraussetzungen für die Erstellung neuer Viskositätskorrelationen dieser beiden industriell relevanten Fluide geschaffen werden. Die Untersuchungen an den genannten vier Fluiden schließen auch Messungen im nahe kritischen Gebiet ein, was die Qualität der noch zu entwickelnden Viskositätszustandsflächen auf ein sehr hohes Niveau bringen wird. Die Generierung der neuen Viskositätskorrelationen ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Durch die simultanen Dichtemessungen werden auch hoch genaue Dichtewerte für n-Butan und Isobutan verfügbar, die den für die beiden Fluide bei der Generierung ihrer Referenzzustandsgleichungen genutzten Primärdatensatz verbessern und damit auch die Erstellung von verbesserten Zustandsgleichungen, insbesondere im nahe kritischen Bereich, ermöglichen.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wird das an der Universität Rostock entwickelte und hier eingesetzte Schwingdrahtviskosimeter näher erläutert. Dabei wird auf die theoretischen Grundlagen und das Messprinzip eingegangen, was auch Korrekturen und eine Fehlerrechnung mit einschließt. In Kapitel 3 wird die experimentelle Anordnung, bestehend aus Schwingdrahtviskosimeter, Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage, Druckmess-, Gas- und Vakuumsystem sowie Temperaturmess- und -regelungssystem beschrieben. Die Thermostatisierung und das Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten der Gesamtanlage sind ebenfalls in diesem Kapitel erläutert. In Kapitel 4 sind die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Helium, Stickstoff, n-Butan und Isobutan und deren Auswertung dargelegt. Die Dichtedaten dieser Arbeit werden in Kapitel 5 den für verschiedene im Schrifttum verfügbare Zustandsgleichungen berechneten Werten gegenübergestellt. In Kapitel 6 werden schließlich die experimentellen Viskositätsdaten mit Werten für die verschiedenen in der Literatur zugänglichen Viskositätskorrelationen verglichen. Kapitel 6 führt zudem in die Modellansätze ein, die bei der Generierung der Viskositätszustandsflächen eingesetzt wurden. Die Kapitel 4, 5 und 6 widmen sich in der Diskussion insbesondere auch dem nahe kritischen Gebiet, da die neuen experimentellen Daten zur besseren Charakterisierung dieses Zustandsbereichs in zukünftigen Referenzzustandsgleichungen und vor allem bei der Generierung neuer Viskositätszustandsflächen genutzt werden sollen.

2 Schwingdrahtviskosimeter

Für die Bestimmung der Viskosität werden verschiedene Instrumente genutzt, die auf unterschiedlichen absoluten und/oder relativen Messverfahren basieren. Eine umfassende Übersicht ist bei Antoniadis *et al.* [2] zu finden. Kapillarviskosimeter werden zur Untersuchung von Flüssigkeiten [3] und Gasen [4] gleichermaßen eingesetzt. Viskosimeter mit fallendem bzw. rollendem Körper (Zylinder, Kugel) sind nicht den genauesten Instrumenten zuzuordnen, werden insbesondere aber bei hohen Drücken verwendet [5]. Rotationsviskosimeter [6] sind in den letzten Jahren deutlich verbessert und, mit einer Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage kombiniert, für Viskositätsmessungen an Gasen eingesetzt worden [7]. Bei den Messungen mit schwingendem bzw. vibrierendem Körper ist zu unterscheiden, ob der feste Körper starr bleibt und nicht verformt wird oder ob periodische Verformungen des festen Körpers erfolgen. Im ersten Fall ist der Körper an einem elastischen Faden axial-symmetrisch aufgehängt und wird in harmonische Torsionsschwingungen versetzt, deren Dämpfung unter Einwirkung des Fluids beobachtet wird. Als Körper werden Scheiben [8–10], Zylinder [11], Becher [12, 13] und Kugeln [11] genutzt. Die Verformung des festen Körpers im zweiten Fall wird elektrisch angeregt, sodass die Möglichkeit besteht, die Dämpfung der freien Schwingung oder die Resonanz der erzwungenen Schwingung des Oszillators zu untersuchen und daraus die Viskosität des umgebenden Fluids abzuleiten. Beim Schwingquarzviskosimeter wird die Torsionsschwingung eines Zylinders meist bei Resonanz im stationären Zustand beobachtet [14, 15]. Das Viskosimeter mit schwingendem Draht ist durch transversale Schwingungen eines gestreckten dünnen Zylinders, des Drahtes, charakterisiert. Bei diesem Viskosimeter werden für Messungen an Gasen und Flüssigkeiten sowohl die Resonanz des Drahtes [16–18] als auch seine freie Dämpfung [19–21] zur Bestimmung der Viskosität ausgenutzt. Auch ein auf einem akustischen Messprinzip [22] beruhendes Verfahren wird verwendet.

Wilhelm *et al.* [20, 21] konzipierten am Institut für Chemie der Universität Rostock ein Schwingdrahtviskosimeter, bei dem die frei gedämpfte Schwingung eines Chromel-Drahtes zur Ermittlung der Viskosität genutzt wurde. Die Messapparatur wurde von Seibt *et al.* [23–25] weiterentwickelt und mit einer Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage (s. Abschnitt 3.2) kombiniert, da bei der Auswertung der Messungen mit Schwingdrahtviskosimetern im Allgemeinen die Dichte mit genauen thermodynamischen Zustandsgleichungen aus Messwerten von Temperatur und Druck berechnet wird, was die Unsicherheit der Viskositätsresultate erhöht. Mit der Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage wurden im zugänglichen thermodynamischen Zustandsbereich separat Dichthemessdaten mit einer Unsicherheit von 0,1 % verfügbar, wenn vom nahe kritischen Bereich, der durch eine erhöhte Unsicherheit charakterisiert ist, abgesehen wird. Die Unsicherheit der Viskositätsdaten verringert sich als Folge der simultanen Dichtemessung auf 0,3 %.

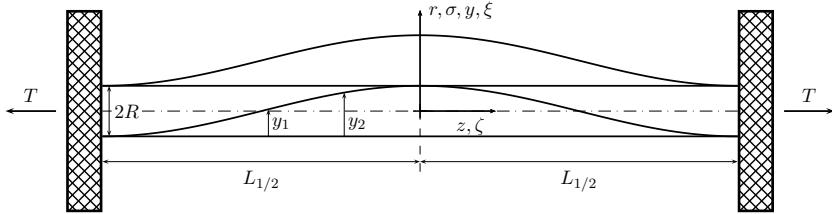


Abbildung 2.1: Modell des schwingenden Drahtes.

2.1 Theoretische Grundlagen der Schwingdrahtviskosimetrie

Retsina *et al.* [26, 27] entwickelten die Theorie des Schwingdrahtverfahrens für die Bestimmung der Viskosität, aber auch der Dichte des umgebenden Fluids. Bei der Variante einer freien gedämpften Schwingung müssen Werte für das logarithmische Dekrement und die Frequenz des beidseitig eingespannten Drahtes des Viskosimeters, für den Drahtradius und die Drahtdichte sowie für die Dichte des Fluids bestimmt werden bzw. bekannt sein. Zur Ermittlung der Viskosität ist zum einen die Schwingung des Drahtes und zum anderen die Strömungsmechanik des den Draht umgebenden Fluids zu berücksichtigen.

2.1.1 Mechanik einer gedämpften harmonischen Schwingung

Zur Beschreibung des Schwingungsvorgangs wird der Draht als beidseitig eingespannter Stab mit dem Radius R und der Länge L mit $L = 2L_{1/2}$ angenähert. Im Ruhezustand entspricht die Stabachse der z -Achse des in Abbildung 2.1 eingezeichneten Koordinatensystems. Die beiden Enden des Stabes befinden sich bei $z = -L_{1/2}$ und bei $z = L_{1/2}$. Für eine freie gedämpfte harmonische Schwingung kann das folgende Kräftegleichgewicht in der allgemeinen Differentialform formuliert werden:

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + D \frac{\partial y}{\partial t} + Ky = 0. \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 sind m die Masse, D der Dämpfungskoeffizient und K die Federkonstante des eingespannten Schwingdrahtes. Als Summe der drei in Gleichung 2.1 dargestellten Summanden Trägheitskraft, Dämpfungskraft und Federkraft (Rückstellkraft) resultiert der Wert Null.

Aus Abbildung 2.1 wird deutlich, dass die Auslenkung y auch von der Längenkoordinate z abhängig ist. Retsina *et al.* [27] formulierten das Kräftegleichgewicht für eine zum Zeitpunkt $t = 0$ angeregte länger andauernde freie gedämpfte Schwingung unter der Annahme $L \gg R$ zu:

$$(\tilde{m}_D + \tilde{m}_{\text{Fluid}}) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + (\tilde{D}_{\text{Fluid}} + \tilde{D}_0) \frac{\partial y}{\partial t} + EI \frac{\partial^4 y}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = 0. \quad (2.2)$$

Dabei wird die Gesamtmasse als Summe der beiden auf die Länge bezogenen Massen des Drahtes \tilde{m}_D und des den Draht umgebenden Fluids \tilde{m}_{Fluid} gebildet. Die auf die Länge bezogene

Dämpfungskraft im zweiten Summanden berücksichtigt neben dem Dämpfungskoeffizienten \tilde{D}_0 , der durch die innere Reibung des Drahtmaterials bewirkt wird, auch den Dämpfungskoeffizienten \tilde{D}_{Fluid} als Folge des den Draht umgebenden Fluids. Betrachtet man die Schwingung des Drahtes zunächst ohne das umgebende Fluid, z. B. für Vakuum, so wird der Zusammenhang zwischen der auf die Länge bezogenen Masse \tilde{m}_D und der Dämpfung durch die innere Reibung deutlich:

$$\tilde{m}_D = \pi R^2 \rho_D, \quad (2.3)$$

$$\tilde{D}_0 = 2\tilde{m}_D \omega \Delta_0 = 2\pi R^2 \rho_D \omega \Delta_0. \quad (2.4)$$

In den Gleichungen 2.3 und 2.4 sind ρ_D die Drahtdichte, ω die Kreisfrequenz der Schwingung im Fluid und Δ_0 das logarithmische Dekrement der Schwingung im Vakuum. Ist der Schwingdraht von einem Fluid umgeben, muss der Draht aufgrund seiner Bewegung das Fluid mitbewegen, wobei das Fluid damit gleichzeitig aufgrund seiner Viskosität dämpfend wirkt. Der folgende Zusammenhang gilt zwischen den beiden in Gleichung 2.2 eingeführten Größen Masse pro Länge \tilde{m}_{Fluid} und Dämpfungskoeffizient pro Länge \tilde{D}_{Fluid} :

$$\tilde{m}_{\text{Fluid}} = \pi R^2 \rho k, \quad (2.5)$$

$$\tilde{D}_{\text{Fluid}} = 2\tilde{m}_{\text{Fluid}} \omega \frac{k'}{k} = 2\pi R^2 \rho \omega k'. \quad (2.6)$$

In den Gleichungen 2.5 und 2.6 ist ρ die Dichte des Fluids, während die Größen k und k' frequenzabhängig sind und die zusätzliche Masse und Dämpfung aufgrund des den Draht umgebenden Fluids charakterisieren.

Die Rückstellkraft resultiert aus den von der Länge z abhängigen Anteilen der Gleichung 2.2, die mit dem Elastizitätsmodul E des Drahtmaterials und dem Flächenträgheitsmoment I des Drahtquerschnitts sowie mit der um den Auftrieb korrigierten Einspannkraft T , die am Draht wirkt, gebildet werden. Neben dem vom Drahtmaterial abhängigen Werkstoffkennwert E , der den Herstellerangaben entnommen werden kann, ergeben sich die Größen I und T wie folgt:

$$I = \frac{\pi}{4} R^4, \quad (2.7)$$

$$T = m_G g \left(1 - \frac{\rho}{\rho_G} \right). \quad (2.8)$$

Der Index G in Gleichung 2.8 charakterisiert das Gewicht, mit dem die Einspannkraft T erzeugt wird. Die Gewichts- und Auftriebskräfte des Schwingdrahtes können aufgrund seiner geringen Masse und seines geringen Volumens gegenüber dem Gewicht in Gleichung 2.8 vernachlässigt werden.

Zur Lösung von Gleichung 2.2 werden die folgenden Rand- und Anfangsbedingungen genutzt:

$$y = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial y}{\partial z} = 0 \quad \text{bei} \quad z = \pm L_{1/2}, \quad (2.9)$$

$$y(t, z) = y_0 f(z) \quad \text{und} \quad \frac{\partial y}{\partial t} = 0 \quad \text{bei} \quad t = 0, \quad (2.10)$$

wobei y_0 die maximale Anfangsauslenkung des Drahtes und f eine Funktion von z mit $|f(z)| \leq 1$ sind.

Weiter werden die folgenden dimensionslosen Variablen definiert:

$$\xi = \frac{y}{y_0}, \quad (2.11)$$

$$\zeta = \frac{z}{L_{1/2}}, \quad (2.12)$$

$$\alpha = \frac{TL_{1/2}^2}{EI}, \quad (2.13)$$

$$\beta = \frac{\rho k}{\rho_D}, \quad (2.14)$$

$$\beta' = \frac{\rho k'}{\rho_D}, \quad (2.15)$$

$$\tau = t \sqrt{\frac{EI}{\tilde{m}_D L_{1/2}^4}}, \quad (2.16)$$

$$\tilde{\omega} = \omega \sqrt{\frac{\tilde{m}_D L_{1/2}^4}{EI}}. \quad (2.17)$$

Für die Schwingungsgleichung 2.2 ergibt sich dann mit einer verkürzten Schreibweise für die Differenzialquotienten in reduzierter Form:

$$(1 + \beta) \xi_{\tau\tau} + 2\tilde{\omega} (\beta' + \Delta_0) \xi_\tau + \xi_{\zeta\zeta\zeta\zeta} - \alpha \xi_{\zeta\zeta} = 0. \quad (2.18)$$

Dabei entsprechen: $\xi_{\tau\tau} = \partial^2 \xi / \partial \tau^2$, $\xi_\tau = \partial \xi / \partial \tau$, $\xi_{\zeta\zeta\zeta\zeta} = \partial^4 \xi / \partial \zeta^4$ und $\xi_{\zeta\zeta} = \partial^2 \xi / \partial \zeta^2$. Die Anfangs- und Randbedingungen sind nun wie folgt definiert:

$$\xi = 0 \quad \text{und} \quad \xi_\zeta = 0 \quad \text{bei} \quad \zeta = \pm 1, \quad (2.19)$$

$$\xi = f(\zeta) \quad \text{und} \quad \xi_\tau = 0 \quad \text{bei} \quad \tau = 0. \quad (2.20)$$

Bezieht man nun bereits das später hergeleitete Ergebnis der strömungsmechanischen Analyse mit ein, so ergibt sich als Lösung für Gleichung 2.18:

$$\xi(\zeta, \tau) = \sum_{j=1}^{\infty} \phi_j(\zeta) e^{(i - \Delta_j) \tilde{\omega}_j \tau}. \quad (2.21)$$

In Gleichung 2.21 sind ϕ_j der Eigenvektor des Oszillators für die j -te normale Mode im Bereich $L_{1/2} (-1 \leq \zeta \leq 1)$, i die imaginäre Einheit und Δ das logarithmische Dekrement der Drahtschwingung. Die Gleichung gibt die Lösung einer gedämpften harmonischen Schwingung wieder. Einsetzen von Gleichung 2.21 in Gleichung 2.18 führt zu

$$(1 + \beta) (i - \Delta_j)^2 \tilde{\omega}_j^2 \phi_j + 2 (\beta' + \Delta_0) (i - \Delta_j) \tilde{\omega}_j^2 \phi_j + \phi_j''' - \alpha \phi_j'' = 0, \quad (2.22)$$

wobei $' = \partial / \partial \zeta$ entspricht. Für Moden, die Symmetrie zu $\zeta = 0$ aufweisen, gilt weiter:

$$\phi_j = A_j \cos a_j \zeta. \quad (2.23)$$

Um den Randbedingungen zu genügen, gilt:

$$a_j = \frac{\pi}{2} (2j - 1) \quad \text{für } j = 1, 2, 3, \dots \quad (2.24)$$

Unter Berücksichtigung der Bedingungen der Gleichungen 2.23 und 2.24 in Gleichung 2.22 resultiert:

$$[(1 + \beta)(\Delta_j^2 - 1 - 2i\Delta_j) + 2(\beta' + \Delta_0)(i - \Delta_j)] \tilde{\omega}_j^2 + a_j^4 - \alpha a_j^2 = 0. \quad (2.25)$$

Im Fall, dass Fluid den Schwingdraht umgibt, erhält man für den Imaginärteil von Gleichung 2.25

$$\Delta_j = \frac{\Delta_0 + \beta'}{1 + \beta}, \quad (2.26)$$

während für den Realteil resultiert:

$$a_j^2 (a_j^2 + \alpha) = [(1 + \beta)(1 - \Delta_j^2) + 2\Delta_j(\beta' + \Delta_0)] \tilde{\omega}_j^2. \quad (2.27)$$

Durch Entreduzieren der in Gleichung 2.17 eingeführten Variable $\tilde{\omega}$ erhält man:

$$\frac{a_j^2 (a_j^2 + \alpha) EI}{\tilde{m}_D L_{1/2}^4} = [(1 + \beta)(1 - \Delta_j^2) + 2\Delta_j(\beta' + \Delta_0)] \omega_j^2. \quad (2.28)$$

Nun wird die Mode $j = 1$ betrachtet, da das Schwingdrahtviskosimeter (s. Wilhelm [21], Seibt [23, 24]) so konstruiert wurde, dass der Draht nur in seiner ersten Mode schwingt. Der Index für die Mode wird daher nachfolgend weggelassen.

Befindet sich der Schwingdraht im Vakuum, so ist die Dämpfung durch ein Fluid gleich Null. Für diesen Sonderfall mit $\rho = 0$ folgt $\beta = \beta' = 0$. Damit resultiert aus Gleichung 2.26:

$$\Delta = \Delta_0. \quad (2.29)$$

Dann vereinfacht sich auch Gleichung 2.28 zu:

$$\frac{a_j^2 (a_j^2 + \alpha) EI}{\tilde{m}_D L_{1/2}^4} = \omega_0^2 (1 + \Delta_0^2). \quad (2.30)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks für a aus Gleichung 2.24 und Entreduzieren von α gemäß Gleichung 2.13 erhält man:

$$\omega_0^2 (1 + \Delta_0^2) = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left[\frac{EI}{\tilde{m}_D} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \frac{T}{\tilde{m}_D} \right]. \quad (2.31)$$

Für den Fall, dass Messfluid den Draht umgibt und aufgrund seiner Viskosität eine zusätzliche Dämpfung der Schwingung bedingt, resultiert aus den Gleichungen 2.26, 2.28 und 2.30:

$$\omega_0^2 (1 + \Delta_0^2) = (\beta + 1) \omega^2 (1 + \Delta^2). \quad (2.32)$$

Damit ergeben sich weitere Beziehungen:

$$\beta + 1 = \frac{\omega_0^2 (1 + \Delta_0^2)}{\omega^2 (1 + \Delta^2)} \quad (2.33)$$

oder

$$\rho = \left[\frac{\omega_0^2 (1 + \Delta_0^2)}{\omega^2 (1 + \Delta^2)} - 1 \right] \frac{\rho_D}{k} \quad (2.34)$$

und

$$\omega_0^2 = (\beta + 1) \frac{\omega^2 (1 + \Delta^2)}{1 + \Delta_0^2}. \quad (2.35)$$

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass mit Gleichung 2.34 theoretisch auch die Dichte aus den experimentell bestimmten Schwingungsparametern im Messfluid und im Vakuum berechnet werden kann, worauf in dieser Arbeit jedoch verzichtet wurde.

2.1.2 Strömungsmechanisches Problem

2.1.2.1 Bewegungsgleichung

Der Schwingdraht des Viskosimeters wird für die strömungsmechanische Behandlung als langer Draht mit kreisförmigem Querschnitt betrachtet, wobei der Radius R viel kleiner als seine Länge L ist: $R \ll L$. Unter dieser Voraussetzung können an den Einspannstellen des Drahtes auftretende Randeffekte (z. B. Krümmungen) vernachlässigt werden. Der Draht ist von einem (unendlichen) Fluid mit der Dichte ρ und der Viskosität η umgeben und verursacht durch seine periodische transversale Bewegung eine Strömung des Fluids um den Draht. Mit den Polarkoordinaten r und θ werden, bezogen auf den Querschnittsmittelpunkt des ruhenden Drahtes als Ursprung, die resultierenden Geschwindigkeiten und Spannungen charakterisiert. Abbildung 2.2 symbolisiert neben r und θ die Radial- und Tangentialgeschwindigkeiten v_r und v_θ sowie die Komponenten des Spannungstensors τ_{rr} und $\tau_{r\theta}$.

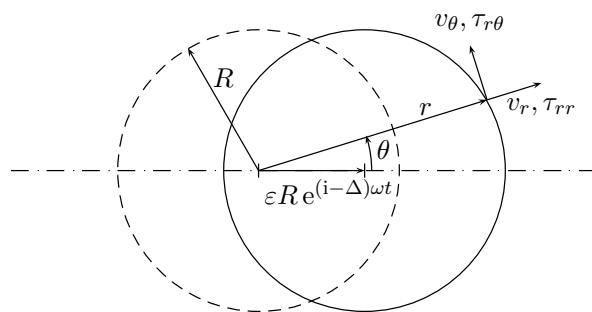


Abbildung 2.2: Koordinatensystem für die Analyse der Strömungsmechanik.

In Abbildung 2.2 ist $\varepsilon = y_0/R$ eine dimensionslose Amplitude, die sich auf die Anfangsamplitude y_0 bezieht. Aufgrund der ebenen Strömung des Fluids ist die Auslenkung y unabhängig von z :

$$y = \varepsilon R e^{(i - \Delta) \omega t}. \quad (2.36)$$

Weiter wird angenommen, dass die Mach-Zahl klein ist, sodass Kompressibilitätseffekte vernachlässigt werden können:

$$\text{Ma} = \frac{\omega \varepsilon R \sqrt{1 + \Delta^2}}{c} \ll 1. \quad (2.37)$$

In Gleichung 2.37 ist c die Schallgeschwindigkeit im Fluid. Der Massenerhaltung im Fluid entspricht die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.38)$$

\vec{v} ist der Geschwindigkeitsvektor und ∇ der Nabla-Operator. Für den Fall zeitlich und örtlich konstanter Dichte ($\rho = \text{const}$), z. B. wenn das Fluid als inkompressibel angenommen wird, folgt aus Gleichung 2.38 für das Geschwindigkeitsfeld \vec{v} Divergenzfreiheit:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (2.39)$$

Für kompressible newtonsche Fluide wird der Impulserhaltungssatz mit der Navier-Stokes-Gleichung repräsentiert:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = \vec{F} - \nabla p + \eta \Delta \vec{v} + (\lambda + \eta) \nabla (\nabla \cdot \vec{v}). \quad (2.40)$$

In dieser Gleichung sind p der Druck, $\Delta \equiv \nabla^2$ der Laplace-Operator und λ die erste Lamé-Konstante, während der Kraftvektor \vec{F} äußere Kräfte wie die Gravitations- oder Corioliskraft berücksichtigt. Werden äußere Kräfte und Terme zweiter Ordnung vernachlässigt, vereinfacht sich Gleichung 2.40 und beschreibt nun ein Gleichgewicht zwischen der Trägheit des Fluids, dem Gradienten des Druckes und viskosen Reibungsverlusten:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v}. \quad (2.41)$$

Wird zu Zylinderkoordinaten übergegangen und die z -Koordinate weggelassen, folgt aus Gleichung 2.39 [28]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} = \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} = 0. \quad (2.42)$$

Die Navier-Stokes-Gleichungen resultieren mit Gleichung 2.41 zu:

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \right\}, \quad (2.43)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \eta \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right\}. \quad (2.44)$$

Für die Lösung der Strömungsproblematik wird angenommen, dass das Fluid nicht durch die Drahtoberfläche hindurchtritt und auch nicht an dieser entlanggleitet. Als Randbedingungen zur Lösung werden für die Geschwindigkeitskomponenten v_r und v_θ des Fluids an der

Oberfläche des Drahtes bei der Position r , bezogen auf den Ursprung des Koordinatensystems, formuliert:

$$v_r = (i - \Delta) \omega \varepsilon R e^{(i - \Delta) \omega t} \cos \theta \quad \text{und} \quad (2.45)$$

$$v_\theta = -(i - \Delta) \omega \varepsilon R e^{(i - \Delta) \omega t} \sin \theta \quad (2.46)$$

$$\text{bei } r = \varepsilon R e^{(i - \Delta) \omega t} \cos \theta + R \sqrt{1 - \varepsilon^2 e^{2(i - \Delta) \omega t} \sin^2 \theta}. \quad (2.47)$$

Außerdem muss die Bewegung des Fluids in großer Entfernung vom Draht verschwinden, sodass für die beiden Geschwindigkeitskomponenten gilt:

$$v_r = v_\theta = 0 \quad \text{bei } r \rightarrow \infty. \quad (2.48)$$

Entsprechend dem Experiment wird als Anfangsbedingung angenommen, dass sich Draht und Fluid im Ruhezustand befinden:

$$v_r = v_\theta = 0 \quad \text{bei } t = 0 \quad \text{für alle Abstände } r. \quad (2.49)$$

Die beiden Geschwindigkeitskomponenten v_r und v_θ werden in Abhängigkeit von einer Strömungsfunktion Ψ so formuliert, dass die Kontinuitätsgleichung 2.42 jederzeit erfüllt ist:

$$v_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}, \quad (2.50)$$

$$v_\theta = -\frac{\partial \Psi}{\partial r}. \quad (2.51)$$

Nach Einsetzen der Beziehungen 2.50 und 2.51 in die Navier-Stokes-Gleichungen 2.43 und 2.44 können diese so kombiniert werden, dass nach Kreuz-Differenziation und Eliminierung des Druckes p eine einzelne Gleichung mit der Strömungsfunktion Ψ resultiert. Zudem werden die folgenden dimensionslosen Variablen definiert:

$$\sigma = \frac{r}{R}, \quad (2.52)$$

$$\tilde{\tau} = \frac{t \eta}{\rho R^2}, \quad (2.53)$$

$$\Phi = \frac{\Psi}{\varepsilon \omega R^2}, \quad (2.54)$$

$$\Omega = \frac{\rho \omega R^2}{\eta}. \quad (2.55)$$

Damit resultiert für die Beschreibung der Bewegung des Fluids unter Nutzung der verkürzten Schreibweise für Differenzialquotienten folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma} \Phi_{\theta\theta\tilde{\tau}} + \Phi_{\sigma\tilde{\tau}} + \sigma \Phi_{\sigma\sigma\tilde{\tau}} + \varepsilon \Omega \left(\frac{1}{\sigma^2} \Phi_\theta \Phi_{\sigma\theta\theta} - \frac{2}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta} \Phi_\theta - \right. \\ \left. \Phi_\sigma \Phi_{\sigma\sigma\theta} - \frac{1}{\sigma^2} \Phi_\sigma \Phi_{\theta\theta\theta} - \frac{1}{\sigma} \Phi_{\sigma\theta} \Phi_\sigma + \Phi_\theta \Phi_{\sigma\sigma\sigma} + \frac{1}{\sigma} \Phi_\theta \Phi_{\sigma\sigma} - \frac{1}{\sigma^2} \Phi_\theta \Phi_\sigma \right) = \\ \frac{2}{\sigma} \Phi_{\sigma\sigma\theta\theta} - \frac{2}{\sigma^2} \Phi_{\sigma\theta\theta} + \frac{1}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta\theta\theta} + 2 \Phi_{\sigma\sigma\sigma} + \sigma \Phi_{\sigma\sigma\sigma\sigma} - \frac{1}{\sigma} \Phi_{\sigma\sigma} + \frac{1}{\sigma^2} \Phi_\sigma + \frac{4}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Mit den dimensionslosen Variablen ergeben sich folgende Ausdrücke für die Rand- und Anfangsbedingungen:

$$\Phi_\theta = \sigma(i - \Delta) e^{(i - \Delta)\Omega\tilde{\tau}} \cos \theta \quad \text{und} \quad (2.57)$$

$$\Phi_\sigma = (i - \Delta) e^{(i - \Delta)\Omega\tilde{\tau}} \sin \theta \quad (2.58)$$

$$\text{bei } \sigma = \varepsilon e^{(i - \Delta)\Omega\tilde{\tau}} \cos \theta + \sqrt{1 - \varepsilon^2 e^{2(i - \Delta)\Omega\tilde{\tau}} \sin^2 \theta}, \quad (2.59)$$

$$\Phi = 0 \quad \text{bei } \sigma \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad (2.60)$$

$$\Phi = 0 \quad \text{bei } \tilde{\tau} = 0. \quad (2.61)$$

Zur Lösung von Gleichung 2.56 wird angenommen, dass sowohl die dimensionslose Amplitude ε als auch die Reynolds-Zahl Re sehr klein sind:

$$\varepsilon \ll 1, \quad (2.62)$$

$$Re = \varepsilon \Omega \ll 1. \quad (2.63)$$

Die oben eingeführte dimensionslose Strömungsfunktion Φ wird durch eine Taylorreihenentwicklung angenähert:

$$\Phi = \Phi^0 + \varepsilon \Phi^1 + O(\varepsilon^2). \quad (2.64)$$

Die Randbedingungen, die sich auf die Oberfläche des Drahtes beziehen, können mit dieser Näherung auf die Ausgangsposition des Drahtes bei $\sigma = 1$ transferiert werden. Weiter können aufgrund der sehr geringen Reynolds-Zahl die in Gleichung 2.56 dargestellten Trägheitssterme, die keine lineare Abhängigkeit von der Strömungsfunktion Φ aufweisen, vernachlässigt werden. Wird die nach dem linearen Glied abgebrochene Taylorreihenentwicklung (s. Gleichung 2.64) in Gleichung 2.56 eingesetzt, resultieren nach Koeffizientenvergleich für die Terme nullter und erster Ordnung in ε folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma} \Phi_{\theta\theta\tilde{\tau}}^0 + \Phi_{\sigma\tilde{\tau}}^0 + \sigma \Phi_{\sigma\sigma\tilde{\tau}}^0 &= \frac{2}{\sigma} \Phi_{\sigma\sigma\theta\theta}^0 - \frac{2}{\sigma^2} \Phi_{\sigma\theta\theta}^0 + \frac{1}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta\theta\theta}^0 + 2\Phi_{\sigma\sigma\sigma}^0 + \\ &\quad \sigma \Phi_{\sigma\sigma\sigma\sigma}^0 - \frac{1}{\sigma} \Phi_{\sigma\sigma}^0 + \frac{1}{\sigma^2} \Phi_{\sigma}^0 + \frac{4}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta}^0, \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma} \Phi_{\theta\theta\tilde{\tau}}^1 + \Phi_{\sigma\tilde{\tau}}^1 + \sigma \Phi_{\sigma\sigma\tilde{\tau}}^1 + \Omega \left(\frac{1}{\sigma^2} \Phi_\theta^0 \Phi_{\sigma\theta\theta}^0 - \frac{2}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta}^0 \Phi_\theta^0 - \right. \\ \left. \Phi_\sigma^0 \Phi_{\sigma\sigma\theta}^0 - \frac{1}{\sigma^2} \Phi_\sigma^0 \Phi_{\theta\theta\theta}^0 - \frac{1}{\sigma} \Phi_{\sigma\theta}^0 \Phi_\sigma^0 + \Phi_\theta^0 \Phi_{\sigma\sigma\sigma}^0 + \frac{1}{\sigma} \Phi_\theta^0 \Phi_{\sigma\sigma}^0 - \frac{1}{\sigma^2} \Phi_\theta^0 \Phi_\sigma^0 \right) = \\ \frac{1}{\sigma} \Phi_{\sigma\sigma\theta\theta}^1 - \frac{2}{\sigma^2} \Phi_{\sigma\theta\theta}^1 + \frac{1}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta\theta\theta}^1 + 2\Phi_{\sigma\sigma\sigma}^1 + \sigma \Phi_{\sigma\sigma\sigma\sigma}^1 - \frac{1}{\sigma} \Phi_{\sigma\sigma}^1 + \frac{1}{\sigma^2} \Phi_\sigma^1 + \frac{4}{\sigma^3} \Phi_{\theta\theta}^1. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Die Rand- und Anfangsbedingungen sind:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_\theta^0 &= (i - \Delta) e^{(i - \Delta)\Omega\tilde{\tau}} \cos \theta \\ \Phi_\sigma^0 &= (i - \Delta) e^{(i - \Delta)\Omega\tilde{\tau}} \sin \theta \\ \Phi_\theta^1 &= 0 \\ \Phi_\sigma^1 &= -e^{(i - \Delta)\Omega\tilde{\tau}} \cos \theta \Phi_{\sigma\sigma}^0 \end{aligned} \right\} \quad \text{bei } \sigma = 1, \quad (2.67)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Phi^0 = 0 \\ \Phi^1 = 0 \end{array} \right\} \quad \text{bei } \sigma \rightarrow \infty, \quad (2.68)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Phi^0 = 0 \\ \Phi^1 = 0 \end{array} \right\} \quad \text{bei } \tilde{\tau} = 0. \quad (2.69)$$

2.1.2.2 Lösung

Ausgehend von den Randbedingungen, formuliert in Gleichung 2.67, werden folgende Lösungsansätze für Φ^0 und Φ^1 gewählt:

$$\Phi^0 = f(\sigma) e^{(i-\Delta)\Omega\tilde{\tau}} \sin \theta, \quad (2.70)$$

$$\Phi^1 = g(\sigma) e^{2(i-\Delta)\Omega\tilde{\tau}} \cos \theta \sin \theta. \quad (2.71)$$

Mit diesen Lösungsansätzen werden Terme der Gleichungen 2.65 und 2.66 sowie der Randbedingungen der Gleichungen 2.67, die von θ und τ abhängen, eliminiert, sodass in diesen Gleichungen nur noch die Funktionen $f(\sigma)$ und $g(\sigma)$ sowie ihre ersten bis vierten Ableitungen auftreten. Es resultieren:

$$\sigma f'''' + 2f''' - \frac{3f''}{\sigma} + \frac{3f'}{\sigma^2} - \frac{3f}{\sigma^3} - (i - \Delta)\Omega \left(\sigma f'' + f' - \frac{f}{\sigma} \right) = 0, \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} \sigma g'''' + 2g''' - \frac{9g''}{\sigma} + \frac{9g'}{\sigma^2} + (i - \Delta)\Omega \left(-2\sigma g'' - 2g' + \frac{8g}{\sigma} \right) = \\ \Omega \left(\frac{2f^2}{\sigma^3} - \frac{f'^2}{\sigma} + ff''' - f'f'' + \frac{ff''}{\sigma} - \frac{ff'}{\sigma^2} \right). \end{aligned} \quad (2.73)$$

In den Gleichungen 2.72 und 2.73 entspricht $' = \partial/\partial\sigma$. Die Randbedingungen verändern sich zu:

$$\left. \begin{array}{l} f = i - \Delta \\ f' = i - \Delta \\ g = 0 \\ g' = -f'' \end{array} \right\} \quad \text{bei } \sigma = 1, \quad (2.74)$$

$$\left. \begin{array}{l} f \rightarrow 0 \\ f' \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0 \\ g' \rightarrow 0 \end{array} \right\} \quad \text{bei } \sigma \rightarrow \infty. \quad (2.75)$$

Gleichung 2.73 für Φ^1 liefert keinen Beitrag zum auf das Fluid wirkenden Geschwindigkeitsfeld, da die dimensionslosen radialen und winkelabhängigen Komponenten nicht nur symmetrisch zu den Achsen für $\theta = 0$ und $\theta = \pi$, sondern auch zu denen für $\theta = \pi/2$ und $\theta = 3\pi/2$ sind [26]. Daher wird im Folgenden nur noch die Gleichung 2.72 betrachtet; ihre Lösung ist:

$$f = \frac{A}{\sigma} + DK_1(\sigma h) \quad (2.76)$$

mit

$$h = \sqrt{(i - \Delta)\Omega}. \quad (2.77)$$

A und D sind Integrationskonstanten, die durch die in den Gleichungen 2.74 und 2.75 formulierten Randbedingungen bestimmt werden.

$$A = (i - \Delta) \left[1 + \frac{2K_1(h)}{hK_0(h)} \right], \quad (2.78)$$

$$D = -\frac{2(i - \Delta)}{hK_0(h)}. \quad (2.79)$$

K_0 und K_1 sind modifizierte Besselfunktionen [29].

2.1.2.3 Kraft zwischen Draht und Fluid

Die Lösung für die dimensionslose Strömungsfunktion Φ bzw. Φ^0 unter Nutzung der Gleichungen 2.70, 2.76, 2.77, 2.78 und 2.79 ermöglicht die Bewertung der Kraft pro Längeneinheit $\tilde{\mathfrak{F}}$, die vom Draht an das Fluid in Schwingungsrichtung übertragen wird. Der Ausdruck für die Kraft $\tilde{\mathfrak{F}}$ wird aus einem Produkt der Anteile für den Druck p sowie für die Spannungstensorelemente in radialer und tangentialer Richtung, τ_{rr} und $\tau_{r\theta}$ (s. Abbildung 2.2), mit einem differentiellen Anteil des Drahtumfangs $rd\theta$ gebildet, dass über den gesamten Drahtumfang integriert wird.

$$\tilde{\mathfrak{F}} = - \int_0^{2\pi} [(-p + \tau_{rr}) \cos \theta - \tau_{r\theta} \sin \theta] rd\theta \Big|_{r=\varepsilon R e^{(i-\Delta)\omega t} \cos \theta + R \sqrt{1 - \varepsilon^2 e^{2(i-\Delta)\omega t} \sin^2 \theta}}. \quad (2.80)$$

Der Druck p ist gemäß Gleichung 2.44 gegeben und wird durch Integration über θ erhalten. Die beiden Spannungstensorelemente hängen von den entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten v_r und v_θ und von der Viskosität η ab [28]. Der Zusammenhang mit der Strömungsfunktion Ψ folgt aus den Gleichungen 2.50 und 2.51:

$$\tau_{rr} = 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} = \eta \left(\frac{2}{r} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \theta} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right), \quad (2.81)$$

$$\tau_{r\theta} = \eta \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] = \eta \left(-\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} \right). \quad (2.82)$$

Für die auf die Längeneinheit bezogene Kraft $\tilde{\mathfrak{F}}$ wird eine dimensionslose Variable C_f eingeführt, die analog zur dimensionslosen Strömungsfunktion Φ in eine Reihe entwickelt wird:

$$C_f = \frac{\tilde{\mathfrak{F}}}{\eta \omega \varepsilon R}, \quad (2.83)$$

$$C_f = C_f^0 + \varepsilon C_f^1 + O(\varepsilon^2). \quad (2.84)$$

Für das erste Glied der Reihe, C_f^0 , ergibt sich nach einigen mathematischen Umformungen für kleine Auslenkungen mit $\sigma = 1$ und dem Lösungsansatz für Φ^0 bzw. Ψ^0 nach Integration unter Berücksichtigung der Randbedingungen:

$$C_f^0 = \pi \Omega e^{(i-\Delta)\Omega \tilde{\tau}} \left[-(i - \Delta)^2 + 2A(i - \Delta) \right]. \quad (2.85)$$

Die Berechnung der Kraftwirkung zwischen Draht und Fluid für das zweite Glied C_f^1 der Reihenentwicklung in Gleichung 2.84 ergibt Null [26]. Das ergibt sich auch aus Symmetriegründen analog zur Betrachtung für Φ^1 .

Die Kraft C_f^0 ist mit einer Kraft gleichzusetzen, die die Drahtschwingung aufgrund von Trägheit und viskoser Reibung des Fluids dämpft. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.2, 2.5, 2.6 und 2.36 ergibt sich als weitere Beziehung:

$$C_f^0 = \pi \Omega e^{(i-\Delta)\Omega\tilde{\tau}} \left[(i-\Delta)^2 k + (i-\Delta) k' \right]. \quad (2.86)$$

Aus einem Koeffizientenvergleich zwischen den beiden Gleichungen 2.85 und 2.86 ergeben sich die Variablen k und k' , die bei der Analyse des mechanischen Problems für die gedämpfte harmonische Schwingung (Gleichungen 2.5 und 2.6) eingeführt wurden und an dieser Stelle reelle Zahlen darstellen:

$$k = -1 + 2\text{Im}(A), \quad (2.87)$$

$$k' = \text{Re}(A) + \Delta\text{Im}(A). \quad (2.88)$$

2.1.2.4 Transiente Terme

Die in Gleichung 2.21 gezeigte Lösung gilt nur für eine freie gedämpfte harmonische Schwingung, d. h. wenn Beiträge aus dem Anfangstransient aufgrund der Anregung der Schwingung vernachlässigbar sind. Die vollständige Lösung unter Berücksichtigung transienter Terme lautet:

$$\xi(\zeta, \tau) = \sum_{j=1}^{\infty} \phi_j(\zeta) e^{(i-\Delta_j)\tilde{\omega}_j \tau} + \sum_{m=1}^{\infty} g_m \phi_m(\zeta) e^{-\nu_m \tilde{\omega}_m \tau}. \quad (2.89)$$

In der zweiten Summe, deren Terme die zusätzliche abklingende Bewegung, die vom Anfangstransient herrührt, repräsentieren, sind ϕ_m , $\tilde{\omega}_m$, g_m und ν_m Eigenvektor, dimensionslose Kreisfrequenz, Amplitude und Konstante der m -ten Mode des Oszillators im Bereich $L_{1/2} (-1 \leq \zeta \leq 1)$. Diese Summe beschreibt die Art und Weise, wie die gedämpfte harmonische Schwingung asymptotisch angenähert wird, d. h. bis diese isochron um die Ruheposition wird.

Im Hinblick auf ein angemessenes Experiment ist es wünschenswert, nur die Charakteristika der gedämpften harmonischen Schwingung und dann möglichst auch nur einer einzigen Mode zu untersuchen, d. h. die transienten Terme sollten vernachlässigbar sein. Unter folgenden Bedingungen ist das der Fall [27]:

- die transienten Terme sind gleichmäßig klein ($g_m \ll 1$),
- ihr Abklingen erfolgt viel schneller als das der gedämpften harmonischen Hauptschwingung ($\nu_m \gg \Delta$),
- ihr Abklingen erfolgt so langsam im Vergleich zur Hauptschwingung, dass die transienten Terme als nahezu konstant angenommen werden können ($\nu_m \ll \Delta$).

Von Retsina *et al.* [27] wurde gezeigt, dass die Amplitude g_m der transienten Terme im Vakuum Null wird:

$$g_m = -2A_m \frac{\rho}{\rho_D} v_m = 0. \quad (2.90)$$

(A_m entspricht in etwa A in Gleichung 2.76, allerdings für die Moden der transienten Terme, und ist von der Größenordnung 1.) Für den Fall kleiner Dichten des Fluids ($0 < \rho/\rho_D \ll 1$) unterscheidet sich der Realteil von v_m , der der Dämpfung entspricht, nur wenig von Δ , sodass resultiert:

$$|g_m| = -2A_m \frac{\rho}{\rho_D} |v_m| \ll 1. \quad (2.91)$$

Gleichung 2.91 zeigt, dass die transienten Terme zwar langsam abklingen, die Amplitude selbst aber sehr klein ist.

Wenn die Fluide die Dichte des Drahtes annähert [$\rho/\rho_D = O(1)$], ist der Realteil von $v_m = O(1) \gg \Delta$, sodass gilt:

$$|g_m| = -2A_m \frac{\rho}{\rho_D} |v_m| = O(1). \quad (2.92)$$

Aus Gleichung 2.92 folgt, dass trotz einer großen Anfangsamplitude die transienten Terme schnell abklingen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Beiträge der transienten Terme zumindest in diesen beiden Extremfällen gegenüber der gedämpften harmonischen Schwingung des Drahtes unberücksichtigt bleiben können. Der experimentelle Nachweis des Abklingens der transienten Terme kann dadurch erbracht werden, dass die Schwingungsdauer gemessen wird und nach Durchlaufen einer Anfangsperiode isochron werden muss. Abschließend ist festzuhalten, dass für die Bewegung des Drahtes und des Fluids die Gleichung für eine gedämpfte harmonische Schwingung genutzt werden kann.

2.2 Messprinzip

2.2.1 Arbeitsgleichungen

2.2.1.1 Viskositätsberechnung bei bekannter Dichte

Mit den in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 ausgeführten theoretischen Grundlagen für die Messung mit einem Schwingdrahtviskosimeter resultiert bei bekannter Fluide die folgende Arbeitsgleichung:

$$\eta = \frac{\rho \omega R^2}{\Omega}. \quad (2.93)$$

In Gleichung 2.93 ist ρ die Dichte des den Schwingdraht umgebenden Fluids, ω die Kreisfrequenz der Drahtschwingung, R der Drahtradius und Ω eine dimensionslose Größe, deren Wert iterativ durch Intervallhalbierung bestimmt wird. Dazu müssen zu den genannten Größen noch

Werte für das logarithmische Dekrement Δ , das Vakuumdecrement Δ_0 und für die Drahtdichte ρ_D bekannt sein. Die Werte werden experimentell (Δ , Δ_0 , ω und ρ), aus Herstellerangaben (ρ_D) und durch Kalibrierung (R) bestimmt.

Zu Beginn der iterativen Berechnung der Viskosität η werden die Startwerte für die dimensionslose Größe Ω zu $\Omega_1 = 1 \cdot 10^{-9}$ und $\Omega_2 = 1 \cdot 10^3$ festgelegt. Im ersten Schritt wird eine Intervallhalbierung gemäß

$$\Omega = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} \quad (2.94)$$

durchgeführt. h wird dann nach Gleichung 2.77 ermittelt:

$$h = \sqrt{(i - \Delta)\Omega}. \quad (2.77)$$

Im nächsten Schritt wird unter Nutzung der modifizierten Besselfunktionen K_0 und K_1 [29] der Wert der Variablen A mit Gleichung 2.78 berechnet:

$$A = (i - \Delta) \left[1 + \frac{2K_1(h)}{hK_0(h)} \right]. \quad (2.78)$$

Mit dem Wert für A resultieren Werte für k und k' gemäß den Gleichungen 2.87 und 2.88:

$$k = -1 + 2 \operatorname{Im}(A), \quad (2.87)$$

$$k' = \operatorname{Re}(A) + \Delta \operatorname{Im}(A). \quad (2.88)$$

Unter Nutzung von Gleichung 2.26 zusammen mit den Gleichungen 2.14 und 2.15 lässt sich dann ein Wert für das logarithmische Dekrement Δ_{ber} berechnen:

$$\Delta_{\text{ber}} = \frac{\Delta_0 + \frac{\rho}{\rho_D} k'}{1 + \frac{\rho}{\rho_D} k}. \quad (2.95)$$

Aufgrund einer höheren Empfindlichkeit bei der Bestimmung der Viskosität ist Gleichung 2.26 der Gleichung 2.32 vorzuziehen. Zudem ist bei Nutzung von Gleichung 2.26 für die Auswertung der Viskositätsmessung die Kreisfrequenz im Vakuum ω_0 nicht erforderlich. Mit dem Wert Δ_{ber} aus Gleichung 2.95 wird der experimentell bestimmte Wert für das logarithmische Dekrement der Drahtschwingung Δ verglichen:

$$\Delta_{\text{ber}} < \Delta \rightarrow \Omega_2 = \Omega, \quad (2.96)$$

$$\Delta_{\text{ber}} \geq \Delta \rightarrow \Omega_1 = \Omega. \quad (2.97)$$

Entsprechend der Fallunterscheidung ersetzt das in dem beschriebenen Iterationsschritt verwendete Ω einen der beiden Startwerte Ω_1 oder Ω_2 . Der nächste Iterationsschritt beginnt wieder mit der Intervallhalbierung gemäß Gleichung 2.94. Ob im Rahmen der Iteration ein weiterer Berechnungsschritt ausgeführt oder die Iteration abgebrochen wird, ergibt sich aus der relativen Abweichung des berechneten Wertes Δ_{ber} vom gemessenen Wert Δ :

$$d\Delta / \Delta = \frac{\Delta_{\text{ber}} - \Delta}{\Delta}. \quad (2.98)$$

Ist der mit Gleichung 2.98 berechnete Wert $d\Delta / \Delta$ kleiner als die festgelegte Fehlerschranke $1 \cdot 10^{-9}$, wird die Iteration abgebrochen und die Viskosität η gemäß Gleichung 2.93 berechnet.

2.2.1.2 Simultane Berechnung von Viskosität und Dichte

Nach der Messtheorie ist es möglich, durch die Kombination der Gleichungen 2.26, 2.28 und 2.32 die Dichte und die Viskosität simultan zu bestimmen, dann allerdings mit einer geringeren Genauigkeit:

$$\rho = \left[\frac{\omega_0^2 (1 + \Delta_0^2)}{\omega^2 (1 + \Delta^2)} - 1 \right] \frac{\rho_D}{k}. \quad (2.34)$$

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Berücksichtigung des Auftriebseffekts auf die untere Drahtfixierung in der Vakuumfrequenz ω_0 , was insbesondere bei kleinen Dichten, wo sich die Dekrete Δ und Δ_0 wenig unterscheiden, zu erhöhten Unsicherheiten führt. Daher wurde Gleichung 2.34 für die Auswertung der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nicht genutzt.

Für die simultane Bestimmung von Dichte ρ und Viskosität η kann der in Abschnitt 2.2.1.1 beschriebene Algorithmus genutzt werden, wenn die Gleichung 2.34 zwischen die Berechnungen von k und k' , Gleichungen 2.87 und 2.88, und Δ_{ber} , Gleichung 2.95, eingefügt wird.

2.2.2 Korrekturen

In Abschnitt 2.1 wurden die theoretischen Grundlagen der Schwingdrahtviskosimetrie dargestellt. Dabei wurde das Experiment idealisiert, sodass für die Ergebnisse u. U. weitere Korrekturen notwendig sind. Auf die vier wichtigsten Korrekturen wird im Folgenden näher eingegangen.

2.2.2.1 Temperaturkorrektur für Drahtradius und Drahdichte

Die Werte der Größen Drahtradius R und Drahdichte ρ_D wurden bei Raumtemperatur bestimmt und müssen zur Auswertung der Messungen auf höhere oder tiefere Temperaturen korrigiert werden. Dazu kann der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α genutzt werden:

$$R(T) = R_{293,15\text{ K}} [1 + \alpha(T - 293,15 \text{ K})], \quad (2.99)$$

$$\rho_D(T) = \rho_{D,293,15\text{ K}} [1 - 3\alpha(T - 293,15 \text{ K})]. \quad (2.100)$$

Auf eine Druckkorrektur wird aufgrund der sehr geringen Kompressibilität des Drahtmaterials verzichtet (s. Seibt [23, 24]).

2.2.2.2 Begrenzungseffekt

Die in Abschnitt 2.1.2 in Gleichung 2.48 formulierte Randbedingung, dass die Geschwindigkeitskomponenten v_r und v_θ des Fluids in unendlicher Entfernung vom Draht gleich Null sind, ist nicht gegeben. Der Schwingdraht des Viskosimeters befindet sich vielmehr in einer

zylinderförmigen Messzelle mit einem endlichen Durchmesser, wobei zusätzlich die beiden gekapselten Permanentmagnete (s. Abbildung 3.1), die das starke Magnetfeld um den Draht erzeugen, die erste Begrenzung um den Schwingdraht bilden.

Chen *et al.* [30] veröffentlichten eine Lösung für den Fall erzwungener Schwingungen unter der Annahme, dass der Draht mit dem Radius R genau mittig in einem Zylinder mit dem Radius R_{Zyl} positioniert ist. Dabei werden keine transienten Terme berücksichtigt und folgende reduzierte Variable unter Nutzung bereits oben verwendeter Größen eingeführt:

$$\sigma^* = \frac{R_{\text{Zyl}}}{R} \quad (2.101)$$

und

$$h^* = h\sigma^* = \sqrt{(i - \Delta)\Omega}\sigma^*. \quad (2.102)$$

Die Parameter k und k' sind, im Unterschied zu den Gleichungen 2.87 und 2.88, wie folgt definiert:

$$k = \text{Re}(H), \quad (2.103)$$

$$k' = -\text{Im}(H) + \Delta [1 + \text{Re}(H)], \quad (2.104)$$

mit

$$H = \frac{H_Z(1 + i\Delta)}{H_N} - 1 \quad (2.105)$$

und

$$H_Z = 2h^2 [I_0(h)K_0(h^*) - I_0(h^*)K_0(h)] - 4h [I_1(h)K_0(h^*) + I_0(h^*)K_1(h)] + \frac{4h}{\sigma^*} [I_0(h)K_1(h^*) + I_1(h^*)K_0(h)] - \frac{8}{\sigma^*} [I_1(h)K_1(h^*) - I_1(h^*)K_1(h)], \quad (2.106)$$

$$H_N = h^2 \left(1 - \frac{1}{\sigma^{*2}}\right) [I_0(h)K_0(h^*) - I_0(h^*)K_0(h)] + \frac{2h}{\sigma^*} [I_0(h)K_1(h^*) - I_1(h^*)K_0(h^*) + I_1(h^*)K_0(h) - I_0(h^*)K_1(h^*)] + \frac{2h}{\sigma^{*2}} [I_0(h^*)K_1(h) - I_0(h)K_1(h) + I_1(h)K_0(h^*) - I_1(h)K_0(h)], \quad (2.107)$$

wobei die Funktionen I_0 , I_1 , K_0 und K_1 in den Gleichungen 2.106 und 2.107 modifizierte Besselfunktionen sind.

Als Näherung wird $R_{\text{Zyl}} = 4$ mm für das in dieser Arbeit genutzte Schwingdrahtviskosimeter gewählt. Dieser Wert entspricht dem kürzesten Abstand des Schwingdrahtes von den planen Begrenzungsoberflächen der gekapselten Magnete. Die Korrektur für den Begrenzungseffekt wurde von Seibt [24] unter Verwendung von $R = 12,5$ µm, $\rho_D = 8500$ kg m⁻³, $\omega = 1700$ s⁻¹, $\Delta_0 = 1 \cdot 10^{-5}$, $\eta = 20$ µPas und $R_{\text{Zyl}} = (3000$ bis $5000)$ µm für das betrachtete Viskosimeter berechnet. In Abbildung 2.4 seiner Arbeit ist die relative Abweichung zwischen den Ergebnissen für die Viskosität dargestellt, wenn diese zunächst bei endlicher Begrenzung durch die Magnetooberflächen und schließlich unter Annahme eines unendlich ausgedehnten Raumes berechnet wird. Die betrachtete Abbildung 2.4 verdeutlicht, dass die Viskosität bei

unendlicher Ausdehnung stets größer als im Fall einer Begrenzung ist. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Viskosimeter beträgt der reduzierte Radius $\sigma^* = 320$, wofür Seibt maximale Abweichungen von $-0,05\%$ für Dichten $\rho \geq 1 \text{ kg m}^{-3}$ ermittelte. Die von Wilhelm [21] konstruierten Viskosimeter besaßen einen reduzierten Radius von $\sigma^* = 240$, woraus nach Abbildung 3 in Referenz 21 eine maximale Korrektur von $-0,1\%$ für $\rho \geq 1 \text{ kg m}^{-3}$ folgt. Die Korrektur des Begrenzungseffektes kann vernachlässigt werden, wenn bei der Auslegung des Viskosimeters ein entsprechend großer Abstand des Schwingdrahtes zur nächsten begrenzenden Oberfläche gewählt wird.

2.2.2.3 Dissipation von Energie

Bei der Bewegung des Fluids um den Draht verliert dieser mit jeder Schwingung Energie durch Dissipationsarbeit, was gleichzeitig zur Erhöhung der inneren Energie des Fluids führt. Daraus resultiert ein Temperaturanstieg, verbunden mit einer Verringerung der Fluideleitfähigkeit. Die Temperaturerhöhung ΔT_{Diss} lässt sich nach Pearson [31] wie folgt berechnen:

$$\Delta T_{\text{Diss}} = \frac{\eta \omega^2 \epsilon^2 R^2}{\lambda}. \quad (2.108)$$

In Gleichung 2.108 ist λ die Wärmeleitfähigkeit des Fluids. Die Temperaturerhöhung liegt bei etwa $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}$ für kleine Dichten in der Gasphase und vergrößert sich auf $2 \cdot 10^{-2} \text{ K}$ bei sehr hohen Dichten in der Flüssigkeit [21]. Für das zur Messung an Gasen eingesetzte Schwingdrahtviskosimeter ist dieser Effekt vernachlässigbar klein.

2.2.2.4 Unform des Drahtes

Der im Schwingdrahtviskosimeter eingesetzte Chromel[®]-Draht wurde mit einem nominellen Radius $R = 12,5 \mu\text{m}$ geliefert und ist laut Hersteller (Fa. Goodfellow GmbH, Bad Nauheim) durch Fertigungstoleranzen von 10 % im Radius charakterisiert. Die Abweichungen von einer idealen kreisförmigen Zylinderform des Drahtes bedingen zwei Effekte [23, 24]. Der Draht könnte in mehreren Moden schwingen, womit die nach Gleichung 2.28 getroffene Annahme, dass der Draht nur in seiner ersten Mode schwingt, für die Lösung der Schwingungsgleichung verletzt wäre. Dies kann durch eine Fourier-Transformation überprüft werden. Zudem ist die Abweichung der wirklichen Querschnittsfläche von der idealen (πR^2) nicht bekannt und kann daher auch nicht korrigiert werden. Dieses Problem wird durch eine Kalibrierung des Drahtradius mit Hilfe eines sehr genauen theoretisch berechneten Referenzwertes für die Viskosität gelöst (s. Abschnitt 4.3.2).

Es ist noch anzumerken, dass sich aufgrund der vertikalen Einbaurichtung des Schwingdrahtes und seiner Masse theoretisch die Spannung entlang der Drahtachse nach unten vergrößert. Dieser Effekt kann aufgrund der sehr kleinen Drahtmasse vernachlässigt werden (s. Abschnitt 2.1.1) und wird außerdem durch die Kalibrierung behoben.

2.2.3 Gleiteffekt

Bei der Messung mit einem Schwingdrahtviskosimeter tritt bei kleinen Dichten der Gleiteffekt auf. Ursache ist die Verletzung der Haftbedingung (s. Abschnitt 2.1.2), d. h. die Geschwindigkeit des Fluids an einer festen Oberfläche ist nicht mehr Null. Im Fall von Gleiten verringert sich die viskose Dämpfung des Drahtes, woraus kleinere Werte für den Viskositätskoeffizienten resultieren. Gleiten tritt bei Kapillar- und Schwingscheibenviskosimetern auf, wenn die mittlere freie Weglänge des Gases Λ von gleicher Größenordnung wie der Kapillarradius bzw. der Abstand zwischen schwingender Scheibe und den sie umgebenden festen Scheiben ist (s. Dawe [32] und Vogel *et al.* [33]).

Wilhelm [21] berichtete, dass bei Knudsen-Zahlen $\text{Kn} \geq 5 \cdot 10^{-4}$ die Messungen mit einem Schwingdrahtviskosimeter durch Gleiten beeinflusst werden. Die Knudsen-Zahl Kn ist definiert als Verhältnis von mittlerer freier Weglänge Λ und Grenzschichtdicke δ_{GSD} [21,23,24]:

$$\text{Kn} = \frac{\Lambda}{\delta_{\text{GSD}}} \quad (2.109)$$

mit

$$\Lambda = \frac{\eta}{\sqrt{2R_G T(\pi M)^{-1} \rho}} \quad (2.110)$$

und

$$\delta_{\text{GSD}} = \sqrt{\frac{\eta}{\rho \omega}}. \quad (2.111)$$

In Gleichung 2.110 sind R_G die universelle molare Gaskonstante [1] und M die molare Masse des Fluids.

Mit den vorstehenden Gleichungen können Grenzwerte für die Dichte ρ^* abgeschätzt werden, bei deren Unterschreiten für die in dieser Arbeit untersuchten Gase mit Gleiten zu rechnen ist (s. Tabelle 2.1):

$$\rho^* = \frac{\pi \eta \omega M}{2 \text{Kn}^2 R_G T}. \quad (2.112)$$

Eine quantitative Korrektur ist aufgrund der komplizierten Messtheorie für das Schwingdrahtviskosimeter nicht möglich. Die offensichtlich vom Gleiteffekt beeinflussten Messwerte in den Tabellen des Anhangs A sind gekennzeichnet und nicht bei der Auswertung berücksichtigt.

Tabelle 2.1: Grenzwerte der Dichte ρ^* für die in dieser Arbeit untersuchten Fluide als Kriterium für Gleiten, berechnet nach Gleichung 2.112.

Fluid	Helium	Stickstoff	n-Butan	Isobutan
T/K	293,15	293,15	423,15	293,15
$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	0,38	2,36	2,15	2,02

2.2.4 Fehlerrechnung

Die Berechnung der Viskosität gemäß Gleichung 2.93, die die iterative Bestimmung der dimensionslosen Größe Ω unter Nutzung der experimentell im Messpunkt ermittelten Werte für Δ , Δ_0 , ω und ρ voraussetzt, macht es unmöglich, den Fehler der Viskosität η mit einem totalen Differenzial für alle fehlerbehafteten Größen zu bestimmen.

$$\eta = f[\rho, R, \omega, \Omega(\Delta, \Delta_0, \rho, \rho_D)], \quad (2.113)$$

$$\begin{aligned} \Delta\eta &= \frac{\partial\eta}{\partial\rho}\Delta\rho + \frac{\partial\eta}{\partial R}\Delta R + \frac{\partial\eta}{\partial\omega}\Delta\omega + \frac{\partial\eta}{\partial\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial\Delta}\Delta\Delta + \\ &\quad \frac{\partial\eta}{\partial\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial\Delta_0}\Delta\Delta_0 + \frac{\partial\eta}{\partial\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial\rho}\Delta\rho + \frac{\partial\eta}{\partial\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_D}\Delta\rho_D. \end{aligned} \quad (2.114)$$

Für eine sinnvolle Fehlerrechnung wird anstelle der Funktion $\Omega(\Delta, \Delta_0, \rho, \rho_D)$ eine implizite Funktion eingeführt:

$$F[\Omega(\Delta, \Delta_0, \rho, \rho_D), \Delta, \Delta_0, \rho, \rho_D] = 0. \quad (2.115)$$

Das totale Differenzial der impliziten Funktion F ergibt sich beispielhaft für die Dichte ρ zu:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial\Omega}d\Omega + \frac{\partial F}{\partial\rho}d\rho = 0. \quad (2.116)$$

Damit resultiert für eine der gesuchten Ableitungen:

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\rho} = -\frac{\partial F/\partial\rho}{\partial F/\partial\Omega}. \quad (2.117)$$

Analog zum Vorgehen von Seibt [23, 24] wird auf die Lösung der Ableitungen verzichtet und statt dessen ein Näherungsverfahren für multivariate Funktionen eingesetzt, um die Fehlerfortpflanzungsfaktoren für die Variablen zur Berechnung der Viskosität η abschätzen zu können. Der relative Fehler einer Funktion der Form $y = f(x_i)$ ist näherungsweise:

$$\frac{\Delta y}{|y|} \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \frac{|x_i|}{|y|} \frac{\Delta x_i}{|x_i|} \right). \quad (2.118)$$

Die in Gleichung 2.118 gezeigte Berechnungsvorschrift kann nun auf Gleichung 2.113 appliziert werden. Die beiden Ableitungen der Viskosität nach dem Radius R und der Frequenz ω können direkt gebildet werden. Für die Dichte des Messfluids ρ und die dimensionslose Größe Ω kommt Gleichung 2.118 zur Anwendung. Damit ergibt sich für den relativen Fehler eines Viskositätswertes:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} \approx 2\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta\omega}{\omega} + \left| \frac{\partial\eta}{\partial\Delta} \frac{\Delta}{\eta} \right| \frac{\Delta\Delta}{\Delta} + \left| \frac{\partial\eta}{\partial\Delta_0} \frac{\Delta_0}{\eta} \right| \frac{\Delta\Delta_0}{\Delta_0} + \left| \frac{\partial\eta}{\partial\rho} \frac{\rho}{\eta} \right| \frac{\Delta\rho}{\rho} + \left| \frac{\partial\eta}{\partial\rho_D} \frac{\rho_D}{\eta} \right| \frac{\Delta\rho_D}{\rho_D}. \quad (2.119)$$

In Abbildung 2.2 der Referenz 24 stellte Seibt die Ergebnisse seiner Untersuchungen zu den Fehlerfortpflanzungsfaktoren $(\partial\eta/\partial x_i)(x_i/\eta)$ grafisch dar, wobei x_i den Variablen R , ω , Δ , ρ und ρ_D entspricht. Im Ergebnis formulierte Seibt, dass die Beiträge für Drahtradius R und

Frequenz ω dichteunabhängig sind, für die drei anderen Größen aber ein Anstieg des Fehlerfortpflanzungsfaktors mit größer werdender Dichte resultiert. Es ist noch anzumerken, dass sich für die Fluidehre ρ im Vergleich zu den anderen Größen kleine Werte für den Fehlerfortpflanzungsfaktor ergeben.

Des Weiteren führte Seibt eine Sensitivitätsanalyse durch (s. Abbildung 2.3 in Referenz 24). Dazu wurde die Änderung des Wertes für die Viskosität, der aus der Variation jeweils einer Eingangsgröße um 0,5 % resultierte, untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Unsicherheiten der Variablen R , ω , Δ und ρ_D einen großen Einfluss auf die Unsicherheit des Viskositätswertes haben, während die Unsicherheit der Dichte des den Schwingdraht umgebenden Fluids einen vergleichsweise geringen besitzt.

Um Aussagen zur relativen Messunsicherheit der Viskosität gemäß Gleichung 2.119 zu erhalten, müssen zunächst die relativen Unsicherheiten der verschiedenen Einflussgrößen festgelegt oder bestimmt werden. Die relativen Unsicherheiten für die Drahdichte $\Delta\rho_D/\rho_D$ und den Drahtradius $\Delta R/R$ sind gekoppelt, da bei der Kalibrierung des Instrumentes ein fester Wert für die Drahdichte vorgegeben wird; d. h. die Unsicherheiten heben sich in gewissem Maße gegenseitig auf. Die relative Unsicherheit des zur Kalibrierung des Drahtradius (s. Abschnitt 4.3.2) genutzten Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte für Helium bei Raumtemperatur beträgt 0,05 %, sodass für die Summe der relativen Unsicherheiten für Drahdichte und Drahtradius ebenfalls etwa 0,05 % folgt. Bei hohen Dichten vergrößert sich allerdings der Fehlerfortpflanzungsfaktor für die Unsicherheit der Drahdichte bis auf 1,6, sodass die Summe für die beiden relativen Unsicherheiten dann auf 0,08 % ansteigt. Für das Dekrement Δ ergibt sich mit einer relativen Unsicherheit von 0,05 % unter Berücksichtigung eines Fehlerfortpflanzungsfaktors zwischen 1 und 2 ein Beitrag von bis zu 0,1 % zur relativen Messunsicherheit der Viskosität η . Die relative Unsicherheit für die Frequenz $\Delta\omega/\omega$ ist sehr klein, sodass ihr Beitrag zur relativen Messunsicherheit der Viskosität vernachlässigbar ist. Aus der Bestimmung der Dichte mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage resultiert eine relative Unsicherheit $\Delta\rho/\rho < 0,1$ % für Dichten $\rho > 15 \text{ kg m}^{-3}$. Multipliziert mit einem Fehlerfortpflanzungsfaktor von 0,5 resultiert aus der Messunsicherheit für die Dichte ein Beitrag von 0,05 % zur relativen Messunsicherheit der Viskosität. Dieser Wert kann auch für kleinere Dichten angenommen werden, da für diese zwar die Unsicherheit der Dichte etwas ansteigt, gleichzeitig aber der Wert des Fehlerfortpflanzungsfaktors kleiner wird. Als relative Messunsicherheit für die Viskosität ergibt sich schließlich $\Delta\eta/\eta \approx 0,23$ %.

Neben den bereits diskutierten und direkt in die Berechnung der Viskosität eingehenden Messunsicherheiten müssen auch die Zuordnungsfehler der Messgrößen Temperatur T und Dichte ρ berücksichtigt werden, von denen die Viskosität abhängig ist. Unter Berücksichtigung der Zuordnungsfehler resultiert für die gesamte Unsicherheit eines ermittelten Viskositätswertes:

$$\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_{\text{ges}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\rho}^2 \frac{\Delta T^2}{\eta^2} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\rho}\right)_{T}^2 \frac{\Delta\rho^2}{\eta^2}}. \quad (2.120)$$

In Gleichung 2.120 ist $\Delta\eta/\eta$ die Unsicherheit der Viskositätsmessung gemäß Gleichung 2.119. Die Werte für die Differenzialquotienten der Viskosität nach der Temperatur bzw. nach der Dichte, $(\partial\eta/\partial T)_{\rho}$ und $(\partial\eta/\partial\rho)_T$, korrelieren mit dem jeweiligen untersuchten thermodynamischen Zustandsbereich. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Temperatur wurde

von Seibt *et al.* [23–25] mit $\Delta T = 22 \text{ mK}$ bzw. $\Delta T = 30 \text{ mK}$ (Messung an n-Butan) angegeben, wobei die höhere Unsicherheit für die Temperaturmessung an n-Butan aus der höheren Kalibrierunsicherheit des für diese Messungen eingesetzten Pt100Ω-Widerstandsthermometers resultiert. Mit den geringen relativen Unsicherheiten für die Temperatur $\Delta T/T = 0,01 \%$ und für die Dichte $\Delta \rho/\rho \leq 0,1 \%$ ergeben sich für große Gebiete des untersuchten thermodynamischen Zustandsbereichs Zuordnungsfehler von $\Delta \eta/\eta \leq 0,02 \%$. Damit resultiert mit der bereits vorher konservativ abgeschätzten Unsicherheit $\Delta \eta/\eta$ eine Gesamtunsicherheit der Viskositätsbestimmung von $(\Delta \eta/\eta)_{\text{ges}} \approx (0,25 \text{ bis } 0,3) \%$.

3 Experimentelle Anordnung

3.1 Schwingdrahtviskosimeter

Von Wilhelm *et al.* [20, 21, 34] wurde erstmals ein Schwingdrahtviskosimeter für Messungen an Gasen konzipiert und aufgebaut. Im Vergleich mit den für Flüssigkeiten konstruierten Viskosimetern setzten Wilhelm *et al.* deutlich dünneren Drähte ein. Darüber hinaus änderten sie auch die Frequenz der Drahtschwingung, verglichen mit der für die Messung an Flüssigkeiten. Die für diese Arbeit genutzte Messanordnung wurde von Seibt *et al.* [23–25] durch den Einbau einer Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage umfassend erweitert. Aufbau und Funktionsweise der gesamten Messanordnung werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.1.1 Bauvorschriften

Die Grundlage für den Bau der in dieser Arbeit eingesetzten Schwingdrahtviskosimeter wurde durch Wilhelm [21] gelegt. Seibt [23, 24] formulierte darauf basierend eine Reihe von Konstruktionsvorschriften für ihren Bau.

Zur Vernachlässigung des Begrenzungseffektes (s. Abschnitt 2.2.2.2) werden der nominelle Radius des Drahtes zu $R = 12,5 \mu\text{m}$ und sein Abstand von den Magnethaltern zu 4 mm gewählt. Um alle geradzahligen Schwingungsmoden zu unterdrücken, ist der Schwingdraht symmetrisch in einem magnetischen Feld angeordnet. Das Verhältnis der Länge des Drahtes $L = 0,09 \text{ m}$ zur Länge des Magnetfeldes beträgt 1,5, sodass zusätzlich die dritte Schwingungsmodus verhindert wird. Damit wird der Forderung aus der Messtheorie Rechnung getragen, dass der Draht möglichst nur in seiner ersten Mode schwingt.

Generelle Parameter für die Auslegung sind [23, 24]:

$$L \gg R, \quad (3.1)$$

$$\frac{\omega \epsilon R}{c} \ll 1, \quad (3.2)$$

$$\epsilon \ll \Omega \ll \frac{1}{\epsilon^2}. \quad (3.3)$$

Bei einer geforderten Unsicherheit von 0,1 % für die Bestimmung des logarithmischen Dekrements Δ ergibt sich unter den Bedingungen der Gleichungen 3.1 bis 3.3, dass Δ im Bereich

$$0,005 \leq \Delta \leq 0,08 \quad (3.4)$$

liegen sollte, damit die Werte deutlich größer als Δ_0 sind und zugleich nicht zu wenig Perioden aufgrund starker Dämpfung detektiert werden.

Bei einer apparativ bedingten Begrenzung des Druckes auf $p = 30$ MPa ergeben sich für den gasförmigen Zustand folgende Bereiche für die Dichte ρ und für die Viskosität η :

$$1 \leq \rho / \text{kg m}^{-3} \leq 1000, \quad (3.5)$$

$$10 \leq \eta / \mu\text{Pa s} \leq 100. \quad (3.6)$$

Für die beiden Seiten der Ungleichung 3.3 resultieren Ober- und Untergrenzen für die Kreisfrequenz ω :

$$\omega \ll 10^4 \frac{\eta}{\rho} \frac{1}{R^2}, \quad (3.7)$$

$$\omega \gg 10^{-2} \frac{\eta}{\rho} \frac{1}{R^2}. \quad (3.8)$$

Mit geometrischen Mittelwerten für die Dichte- und Viskositätsbereiche gemäß der Gleichungen 3.5 und 3.6 ergeben sich Begrenzungslinien für den Arbeitsbereich eines Schwingdrahtviskosimeters zur Messung an Gasen in einem R, ω -Diagramm. In Abbildung 3.1 von Referenz 24 ist der mögliche Arbeitsbereich für den eingesetzten Draht dargestellt.

Mit der Annahme von Inkompressibilität für die Strömungsmechanik ist ein Wert für die Mach-Zahl gemäß

$$\text{Ma} = \sqrt{1 + \Delta^2} \frac{\omega \varepsilon R}{c} \simeq \frac{\omega \varepsilon R}{c} \ll 1 \quad (3.9)$$

erforderlich. Unter Berücksichtigung von $\varepsilon \leq 0,01$ resultiert:

$$\omega \ll \frac{10^2 c}{R}. \quad (3.10)$$

Nach Seibt [24] wird der Arbeitsbereich eines Schwingdrahtviskosimeters hauptsächlich durch die in Gleichung 3.4 gegebenen Bedingungen für das logarithmische Dekrement im Zusammenwirken mit den möglichen Werten für η und ρ bestimmt. Unter Vorgabe von Werten für die Kreisfrequenz ω ergeben sich entsprechende Werte für den Drahtradius R . Die für die Messungen dieser Arbeit eingesetzten Drähte in den drei Schwingdrahtviskosimetern sind aus Chromel® mit $R = 12,5 \mu\text{m}$ gefertigt. Die Abbildung 3.1 in Referenz 24 verdeutlicht, dass die Grundfrequenz ω dann bei 1880 s^{-1} liegen sollte. Für die Messung anderer Fluide können entsprechend dem Diagramm von Seibt geeignete Werte für R und ω gewählt werden.

Mit den gewählten Werten für R und ω kann dann die Längsspannung im Draht festgelegt werden. Es gilt:

$$\omega_0 \simeq \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{T}{\rho_D \pi R^2}}. \quad (3.11)$$

In Gleichung 3.11 sind ω_0 die Kreisfrequenz im Vakuum, T die Zugkraft, L und ρ_D die Länge und die Dichte des Drahtes. Die Zugkraft T wird durch die Masse des Gewichts (frühere Version) bzw. der Hebelvorrichtung (neue Version) eingestellt (s. Abschnitt 3.1.2). Mit Gleichung

2.8 (für Vakuum $\rho \rightarrow 0$) und dem Gewicht $m_G = 1,2$ g sowie den Werten für den eingesetzten Chromel®-Draht mit $L = 0,09$ m, $\rho_D = 8500$ kg m⁻³ und $R = 12,5$ µm resultiert:

$$\omega_0 = 1854,5 \text{ s}^{-1}. \quad (3.12)$$

Die Kreisfrequenz ω_0 verringert sich mit zunehmender Dichte des Messfluids aufgrund der gemäß Gleichung 2.8 kleiner werdenden Zugkraft T .

Des Weiteren ist bei der Spannung des Drahtes darauf zu achten, dass seine mechanischen Eigenschaften während der experimentellen Untersuchungen erhalten bleiben und keine plastischen Verformungen auftreten. Die zulässige Spannung sollte weit unterhalb der Streckgrenze R_e des Drahtmaterials liegen. Um auch größeren Erschütterungen z. B. durch rasche Druckwechsel oder äußere Einwirkungen standzuhalten, muss gelten [23, 24]:

$$\frac{T}{\pi R^2} < 0,6R_e. \quad (3.13)$$

Für Chromel® (Ni90/Cr10) sind keine Werte für R_e in der Literatur dokumentiert, sodass mittels der Zugfestigkeit,

$$R_m \geq 620 \text{ N mm}^{-2}, \quad (3.14)$$

ein Wert für R_e abgeschätzt wird:

$$R_e \approx 0,7R_m = 434 \text{ N mm}^{-2}. \quad (3.15)$$

Die Spannung im Draht ergibt sich aufgrund der Masse von 1,2 g zu $\sigma = 24 \text{ N mm}^{-2}$ und ist damit ca. 18 mal kleiner als die Streckgrenze R_e . Es ist noch anzumerken, dass die Zunahme der Längsspannung im Draht hin zur oberen Einspannung aufgrund des geringen Drahtgewichts vernachlässigt werden kann.

Ein genauer Wert für den Drahtradius R wird nicht durch eine direkte Messung, sondern durch Kalibrierung mit einem hoch genauen *ab-initio*-berechneten Viskositätswert im Limit von Nulldichte [35] bestimmt (s. Abschnitt 4.3.2).

3.1.2 Konstruktiver Aufbau

An die elastischen und mechanischen Eigenschaften des Materials der Schwingdrähte werden generell besondere Anforderungen gestellt. Wilhelm [21] führte für die von ihm geplanten Viskositätsmessungen an Gasen umfangreiche Untersuchungen mit Drähten aus verschiedenen Materialien durch. Dabei kamen vor allem Wolfram-Drähte, die in Schwingdrahtviskosimetern für Flüssigkeiten genutzt werden, in verschiedenen Ausführungen (normal, geglüht, elektropoliert, goldbeschichtet) zum Einsatz, aber auch weitere Drähte aus Gold, Stahl und Chromel® (Ni90/Cr10). Wilhelm zeigte, dass die Abweichungen seiner Messergebnisse von den aus der Literatur bekannten verlässlichen Viskositätskoeffizienten mit der Dichte des untersuchten Gases im Zusammenhang stehen, d. h. von der Grenzschichtdicke (Gleichung 2.111) abhängen. Die Größe der Abweichungen korreliert in starkem Maße mit der Oberflächenbeschaffenheit des Drahtmaterials. Weitere Untersuchungen von Seibt [23, 24] mit

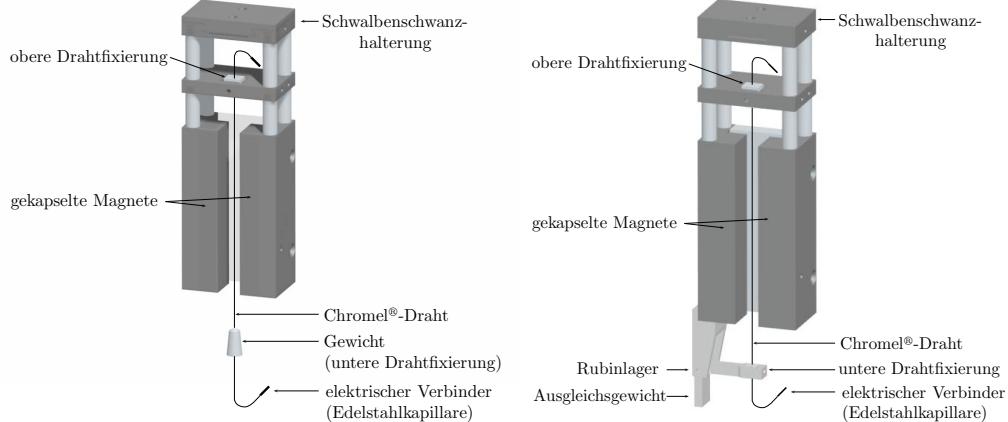


Abbildung 3.1: Schwingdrahtviskosimeter mit verschiedenen unteren Fixierungen (links: Gewicht; rechts: Hebeleinspannung) als CAD-Modelle.

Drähten aus Gold und Platin-Rhodium (Pt87/Rh13) ergaben, dass die Festigkeit von Gold zu gering und die von Platin-Rhodium zu stark ist. So verbleibt ein Draht aus Platin-Rhodium praktisch in der fertigungsbedingten Form, was sich in Schwebungen bei der Detektion der Drahtschwingung zeigte. Im Ergebnis der Untersuchungen von Wilhelm wurde Chromel® als geeigneter Werkstoff ausgewählt. Für zukünftige Untersuchungen sollten neue Entwicklungen berücksichtigt werden, aus denen hervorgeht, dass inzwischen auch Wolfram-Drähte mit herausragenden Oberflächeneigenschaften geliefert werden können [16–18].

Für die Messungen dieser Arbeit wurden in der Messzelle drei Viskosimeter angeordnet, wobei zwei mit einem Hebel zur unteren Drahtfixierung ausgestattet waren und ein Viskosimeter mit einem Gewicht zur Drahtspannung (s. Abbildung 3.1). Letzteres wurde später durch ein Viskosimeter mit Hebel ersetzt.

Die obere Drahtfixierung ist mit plan geschliffenen Glaskeramik-Blöcken aus Macor®, die mit einer Feststellschraube zusammengepresst sind, ausgeführt. In der älteren Version (linke Darstellung in Abbildung 3.1) ist das untere Drahtende zwischen zwei kegelförmigen Hälften aus rostfreiem Stahl eingeklemmt und mit einer Masse von insgesamt 1,2 g gespannt. Im Fall der Hebeleinrichtung werden zur unteren Drahtfixierung (rechte Darstellung in Abbildung 3.1) wieder Glaskeramik-Blöcke verwendet, welche am äußersten horizontalen Ende der Hebelvorrichtung angebracht sind. Der Drehpunkt des Hebels ist durch den Einsatz von Rubinen nahezu reibungsfrei gelagert. Am senkrechten Ende der Hebeleinrichtung befindet sich zur Stabilisierung ein Gewicht. Durch die Hebeleinrichtung mit der Fixierung des Drahtes an beiden Enden wird verhindert, dass die Schwingung durch zusätzliche Pendelbewegungen des Drahtes, wie z. B. beim Viskosimeter mit hängendem Gewicht in der älteren Version, überlagert und dadurch insbesondere im Vakuum gestört wird. Zudem gewährleistet der Hebel, dass der Draht stets genau rechtwinklig zu den Feldlinien des ihn umgebenden Magnetfeldes ausgerichtet ist. Durch die Hebeleinrichtung wird die Längendehnung des Schwingdrahtes (bis zu 0,35 mm) im untersuchten Temperaturbereich ausgeglichen und immer die gleiche Spannung im Draht gewährleistet.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes in jedem der drei Viskosimeter werden quaderförmige Dauermagnete aus einer Samarium-Cobalt-Legierung ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) verwendet. Sie sind zusätzlich in eine Ummantelung aus rostfreiem ferritischen Stahl (Werkstoff-Nummer: 1.4512) eingeschweißt, um sie vor Korrosion zu schützen und die Absorption von Gasmolekülen im porösen Material zu verhindern. Darüber hinaus führt der eingesetzte magnetische Edelstahl zu einer Verstärkung des Magnetfeldes im Bereich des Schwingdrahtes und rückseitig zu einer Abschirmung der magnetischen Kräfte, was im Hinblick auf die elektrischen Ableitungen von Vorteil ist. Die Kapselung der Magnete führt insgesamt zu einer verbesserten Detektion der Drahtschwingung und damit zu einer kleineren Unsicherheit der Schwingungsgrößen Δ und ω , verglichen mit dem Viskosimeter von Wilhelm [21].

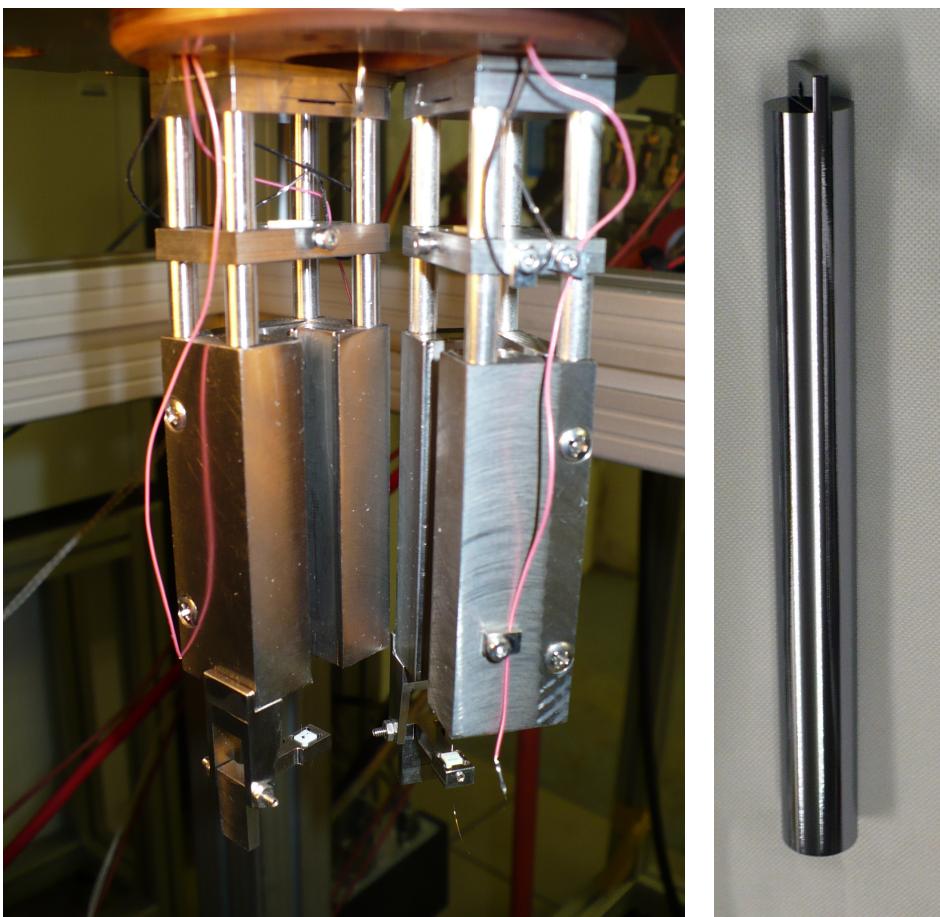


Abbildung 3.2: Zwei Schwingdrahtviskosimeter im eingebauten Zustand und der neue Silizium-Einkristall-Senkkörper (rechtes Bild).

Abbildung 3.2 zeigt im linken Bild zwei bereits fertig eingebaute Schwingdrahtviskosimeter mit Hebelvorrichtung zur unteren Drahtfixierung. Der Abstand zwischen den beiden Magneten eines Schwingdrahtviskosimeters beträgt 0,01 m, woraus eine magnetische Feldstärke von etwa 0,35 Tesla mittig zwischen den Magneten resultiert [23, 24]. Die mit schwarzer und rosafarbener Isolierung ummantelten Drähte bilden die elektrischen Zu- und Ableitungen, die über Edelstahlkapillaren mit dem geklemmten Schwingdraht durch Einkerben der Kapillare formschlüssig verbunden sind. Zudem sind einige Befestigungsschrauben zu erkennen.

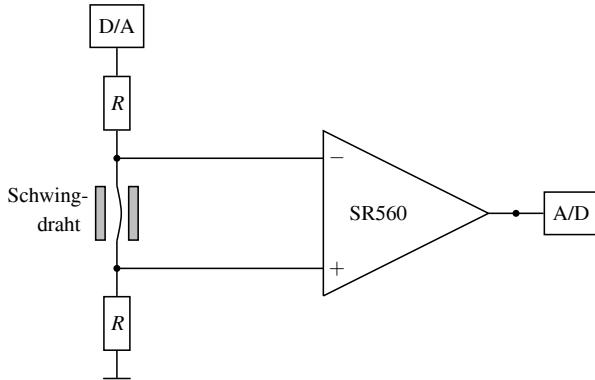


Abbildung 3.3: Schaltung mit Schwingdraht und Verstärker SR560.

nen, mit denen die elektrischen Leitungen fixiert werden und der Schwingdraht selbst vor zusätzlichen Spannungen geschützt wird. Am oberen Bildrand ist die Unterseite des Messzellenadapters zu sehen, wobei die rötliche Färbung von der für die Herstellung der Messzelle eingesetzten Kupfer-Beryllium-Legierung (CuBe_2) herrührt. In der Mitte seiner Unterseite ist die Öffnung für die Verlängerung der Magnetschwebekupplung mit dem Haken für den Senkkörper der Dichtemessanlage sichtbar. Im rechten Bild der Abbildung 3.2 ist der neu eingesetzte Senkkörper aus Silizium-Einkristall (Fa. Holm, Tann/Ndb.) dargestellt, der vor dem Einbau des dritten Schwingdrahtviskosimeters am Haken der Verlängerung angebracht wird.

3.1.3 Elektronische Signalauswertung

Die Initiierung und Detektion der Drahtschwingungen basiert auf einer elektronischen Signalverarbeitung. In Abbildung 3.3 ist die elektronische Schaltung für ein Schwingdrahtviskosimeter dargestellt. Die Schwingung des Drahtes wird durch einen sinusförmigen Spannungspuls am D/A-Eingang initiiert, wobei die Frequenz dieser Anregungsschwingung in etwa der Resonanzfrequenz des Schwingdrahtes entspricht. Nach der Anregung durchläuft der Draht eine gedämpfte harmonische Schwingung im den Draht umgebenden Magnetfeld, und die im Draht induzierte Spannung wird als Funktion der Zeit registriert. Das Messsignal muss für die Signalauswertung verstärkt werden, wofür ein rauscharmer Vorverstärker SR560 (Fa. Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA) mit einem Verstärkungsgrad von 5000 eingesetzt wird. Dem Verstärker ist eine hoch genaue 16-bit-I/O-Multifunktionskarte (Fa. National Instruments Germany GmbH, München) nachgeschaltet. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, werden jeweils 100 Schwingungen aufgenommen und die gemessenen Kurven eines Messdurchlaufs gemittelt. Um die korrekte Anregung und Detektion jeder dieser Schwingungen zu gewährleisten, werden die Analogeingangs- und -ausgänge über verschiedene DMA-Kanäle der I/O-Karte synchronisiert. Die Abtastrate an den A/D-Kanälen beträgt dabei bis zu 20 kHz.

Die in Abbildung 3.3 gezeigte Schaltung ist mit zwei Präzisions-Metallschichtwiderständen R ($32 \text{ k}\Omega$, Toleranz 0,1 %) zur Verringerung der Anregungsspannung am Analogausgang aus-

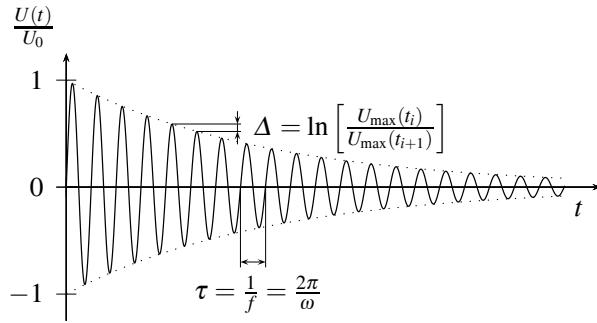


Abbildung 3.4: Gedämpfte harmonische Schwingung des Drahtes.

gestattet. Gegenüber der früheren von Wilhelm [21] genutzten Variante wird keine Brückenschaltung zum Schutz des Verstärkers vor dem Anregungspuls verwendet, um so den Nachteil einer Nichtlinearität der Brücke zu vermeiden. Seibt [23, 24] führte weitere Untersuchungen mit Reedrelais und Analogschaltern zum Schutz des Verstärkers vor einer zu hohen Anregungsspannung durch. Aufgrund von starkem Prellen, verursacht durch die Schaltvorgänge bei der Erdung der Verstärkereingänge während der Anregung der Schwingung, ergaben sich mit beiden Varianten allerdings keine zufriedenstellenden Ergebnisse, sodass die in Abbildung 3.3 gezeigte Schaltung für die Messungen dieser Arbeit eingesetzt wurde.

Der Verstärker SR560 wird im Messbetrieb batteriebetrieben eingesetzt und realisiert neben der 5000-fachen Verstärkung auch eine Tiefpass-Vorfilterung bei 10 kHz. Dabei ist darauf zu achten, dass die dann sehr empfindlichen Messkabel keinen elektromagnetischen Streufeldern, z. B. von anderen Messgeräten, ausgesetzt werden.

Zufällige elektrische Störungen werden mit einem von Seibt [23, 24] entwickelten digitalen FIR-Filter, erstellt mit dem Programm "Digital Filter Design", National Instruments, bei ± 20 Hz als Bandpass um die Schwingungsfrequenz reduziert. Trotz der durch die Filterung verursachten geringen Phasenverschiebung der Schwingung stellte Seibt bei seinen Untersuchungen keine Beeinflussung der Werte für Dekrement und Frequenz durch den Filter fest. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass ein großer Durchlassbereich des Filters einen linearen Phasengang begünstigt. Beim Vergleich der gefilterten und ungefilterten Ergebnisse der Auswertung zeigen sich Unterschiede von bis zu einer Zehnerpotenz in der Streuung, was zu einer deutlich besseren Reproduzierbarkeit der Viskositätsmessungen bei Nutzung des Filters führt.

3.1.4 Ermittlung der Parameter der gedämpften harmonischen Schwingung

Die bei der Bewegung des Schwingdrahtes im magnetischen Feld induzierte Spannung ist als Funktion der Zeit in Abbildung 3.4 dargestellt. Die registrierte gedämpfte harmonische Schwingung wird mit folgender Modellfunktion beschrieben:

$$F(t_i) = U_0 e^{-\Delta \omega t_i} \sin(\omega t_i + \phi) - U_{\text{Off}}. \quad (3.16)$$

Mithilfe eines geeigneten nicht linearen Regressionsverfahrens werden die Größen Anfangsspannung U_0 , logarithmisches Dekrement Δ , Kreisfrequenz ω und Phasenverschiebung ϕ der Gleichung 3.16 bestimmt. Etwaige Verschiebungen, die trotz Nullstellens des Verstärkers auftreten können, werden mit dem zusätzlichen Parameter U_{Off} (Offset-Spannung) berücksichtigt.

Zur Anpassung der Modellfunktion gemäß Gleichung 3.16 an die aufgenommene Schwingung wurden von Seibt [23, 24] zwei numerische Verfahren untersucht, das Gauß-Newton-Verfahren und der Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Während für die erfolgreiche Anwendung des Gauß-Newton-Verfahrens gute Startwerte und eine geringe Nichtlinearität vorliegen müssen, wird mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus unter Nutzung nur eines zusätzlichen Parameters auch bei schlechten Startwerten und Konvergenzproblemen eine Lösung erhalten. Trotz des erhöhten Rechenaufwands und möglicher Konvergenz an Sattelpunkten überwiegen die Vorteile des Levenberg-Marquardt-Algorithmus, sodass dieser bei der Auswertung der Messungen eingesetzt wurde.

Im Zusammenhang mit der in Abschnitt 2.1.2.1 angegebenen Strömungsfunktion Φ (Gleichung 2.64) wurde vorausgesetzt, dass Terme höherer Ordnung, beginnend mit ε^2 , vernachlässigt werden können. Zugleich wurde angenommen, dass die dimensionslose Amplitude $\varepsilon = y_0/R$ klein ist (Gleichung 2.62). Kleine Auslenkungen $\varepsilon \leq 0,01$ sind, bezogen auf den Radius R des Drahtes, aber nicht geeignet, um das logarithmische Dekrement Δ und die Kreisfrequenz ω mit hinreichend kleiner Unsicherheit zu bestimmen. Als Kompromiss werden vergleichsweise große Auslenkungen ε zugelassen und für diese die Schwingungsgrößen Δ und ω bestimmt. Die schließlich für die Auswertung der Viskositätsmessungen geeigneten Werte von Δ und ω werden durch Extrapolation der in Abhängigkeit von ε^2 dargestellten Messgrößen auf $\varepsilon^2 \rightarrow 0$ erhalten.

3.2 Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage

3.2.1 Messprinzip

Die für die Dichthemessungen in dieser Arbeit eingesetzte Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage wurde bereits von Seibt *et al.* [23–25] ausführlich beschrieben. Das zugrunde liegende Funktionsprinzip geht auf Archimedes zurück. Er entdeckte, dass ein von Fluid umgebener Körper ebensoviel Gewicht verliert, wie das Volumen des Fluids wiegt, das von ihm verdrängt wird. Ein Körper wird im Fluid also scheinbar „leichter“. Physikalisch entspricht dem, dass die Auftriebskraft $F_A = \rho_{\text{Fluid}} V_S g$ der Gewichtskraft $F_{G,\text{Vak}} = m_{S,\text{Vak}} g$ entgegengesetzt gerichtet ist. Die Gewichtskraft $F_{G,\text{Vak}}$ wirkt im Vakuum auf einen Körper, z. B. auf den Senkkörper der Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage, in Richtung der örtlichen Fallbeschleunigung. Aus der Differenz $F_{G,\text{Vak}} - F_A$ der beiden Kräfte resultiert dann die im Fluid auf den Senkkörper wirkende Gewichtskraft $F_{G,\text{Fluid}} = m_{S,\text{Fluid}} g$. Die Masse des Senkkörpers im Vakuum $m_{S,\text{Vak}}$ kann durch eine Wägung des Senkkörpers im Vakuum ermittelt werden. Zudem muss das Volumen des Senkkörpers V_S sehr genau bekannt sein. Die Dichte des Fluids ρ_{Fluid} kann dann nach

Eliminierung der örtlichen Fallbeschleunigung g wie folgt berechnet werden:

$$\rho_{\text{Fluid}}(p, T) = \frac{m_{S, \text{Vak}}(T) - m_{S, \text{Fluid}}(p, T)}{V_S(p, T)}. \quad (3.17)$$

In Gleichung 3.17 sind $m_{S, \text{Vak}}$ die im Vakuum bestimmte temperaturabhängige Masse des Senkkörpers, $m_{S, \text{Fluid}}$ die im (hier gasförmigen) Messfluid bestimmte Masse des Senkkörpers in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T und V_S das Volumen des Senkkörpers, das ebenfalls eine Funktion von Druck und Temperatur ist.

Das von Brachthäuser *et al.* [36] und Wagner *et al.* [37] konzipierte Ein-Senkkörper-Dichthemessverfahren stellt eine moderne Anwendung des Prinzips von Archimedes dar. Für den Einsatz des Verfahrens in großen Druck- und Temperaturbereichen wird eine ebenfalls an der Ruhr-Universität Bochum von Lösch [38] entwickelte Magnetschwebekupplung genutzt. Mit dieser ist es möglich, das Gewicht des in der Messzelle unter hohem Druck stehenden Senkkörpers durch berührungslose magnetische Kraftübertragung mit der bei Umgebungsbedingungen aufgestellten Präzisionswaage zu bestimmen. Bei der Entwicklung der von Seibt *et al.* [23–25] sowie in dieser Arbeit genutzten Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage wurden auch die von Klimeck *et al.* [39, 40] vorgeschlagenen Verbesserungen berücksichtigt. Mit zwei aus Titan bzw. Tantal gefertigten Massestücken gleichen Volumens, aber unterschiedlicher Masse, kann sowohl eine auftriebsfreie Grundlastkompensation als auch eine auftriebsfreie Kalibrierung der zur Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage gehörenden Präzisionswaage durchgeführt werden (s. Seibt *et al.*).

Für die Kopplung zwischen dem Silizium-Einkristall-Senkkörper und dem Permanentmagneten der eingesetzten Magnetschwebekupplung ist ein Gehänge notwendig. Im Vakuum wird daher nicht allein die Masse des Senkkörpers $m_{S, \text{Vak}}(T)$, sondern eine um die Masse des Gehänges $m_{G, \text{Vak}}(T)$ vergrößerte Gesamtmasse bestimmt:

$$m_{SG, \text{Vak}}(T) = m_{S, \text{Vak}}(T) + m_{G, \text{Vak}}(T). \quad (3.18)$$

Analog resultiert im Fluid eine Gesamtmasse:

$$m_{SG, \text{Fluid}}(p, T) = m_{S, \text{Fluid}}(p, T) + m_{G, \text{Fluid}}(p, T). \quad (3.19)$$

Für die Auswertung ist auch noch ein um das Volumen des Gehänges $V_G(p, T)$ vergrößertes Gesamtvolumen zu berücksichtigen:

$$V_{SG}(p, T) = V_S(p, T) + V_G(p, T). \quad (3.20)$$

Schließlich resultiert die Dichte des Fluids aus einer gegenüber Gleichung 3.17 modifizierten Beziehung:

$$\rho_{\text{Fluid}}(p, T) = \frac{m_{SG, \text{Vak}}(T) - m_{SG, \text{Fluid}}(p, T)}{V_{SG}(p, T)}. \quad (3.21)$$

3.2.2 Austausch des Senkkörpers

Seibt *et al.* [23–25] berichteten über Probleme bei ihren Messungen an Helium als Folge von Absorption der sehr kleinen Heliumatome im Senkkörper aus Quarzglas. Sie wiesen nach,

dass dieser Effekt zeit- und druckabhängig ist. In dieser Arbeit wurde der Quarzglas-Senkkörper nur noch für die Messungen an n-Butan eingesetzt, wobei für größere Moleküle wie im Fall von n-Butan Absorptionseffekte einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Messergebnis haben.

In die Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage sollte ein neuer Senkkörper mit einer möglichst glatten und undurchdringlichen Oberfläche eingebaut werden, um Adsorptions- und Absorptionseffekte zu minimieren und präzise Messungen auch an Gasen mit geringer Teilchengröße zu ermöglichen. Des Weiteren sollten Materialeigenschaften wie Volumenausdehnungskoeffizient und Elastizitätskennwerte über den gesamten mit der Viskositäts- und Dichtemessanlage zugänglichen Zustandsbereich sehr genau bekannt sein, um Druck- und Temperaturkorrekturen des Senkkörpervolumens möglichst exakt durchführen zu können.

In Abbildung 4.1 (Abschnitt 4.3.1) wurde im Rahmen eines Vergleichs mit für die Referenzzustandsgleichung von Ortiz Vega [41, 42] für Helium berechneten Dichtewerten illustriert, dass die experimentell bestimmten Dichten von McLinden und Lösch-Will [43] sowie von Evers *et al.* [7] nicht durch Adsorptions- und Absorptionseffekte beeinflusst sind. McLinden und Lösch-Will führten ihre Messungen mit einer Zwei-Senkkörper-Dichtemessanlage durch, wobei die beiden Senkkörper aus Tantal und Titan gefertigt waren. Evers *et al.* verwendeten in der von ihnen genutzten Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage einen Senkkörper aus Titan. Schilling [44] testete im Rahmen seiner Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum erfolgreich einen Senkkörper aus Silizium-Einkristall. Dieser Werkstoff wurde in jüngerer Vergangenheit aufgrund seiner besonderen Eigenschaften auch als Senkkörpermaterial in einer Apparatur zur Bestimmung der Avogadro-Zahl N_A eingesetzt (Fujii *et al.* [45]). Im Schrifttum sind für Silizium-Einkristall hoch genaue Messwerte und Korrelationen für die Dichte, den isobaren Volumenausdehnungskoeffizienten und für elastische Materialeigenschaften sowie detaillierte Abschätzungen für Druck- und Temperaturkorrekturen verfügbar.

Mit diesem Kenntnisstand wurde ein neuer Senkkörper aus Silizium-Einkristall beschafft (Fa. Holm, Tann/Ndb.), an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig kalibriert [46] und für die neuen Dichtemessungen an Helium, Stickstoff und Isobutan eingesetzt. Die Abmaße des neuen Senkkörpers wurden so gewählt, dass seine Masse in etwa der des bisher genutzten Quarzglas-Senkkörpers (≈ 30 g) entspricht, um die Gegebenheiten zur auftriebsfreien Grundlastkompensation und Kalibrierung der Waage mit den vorhandenen Kompressionsgewichten weiterhin nutzen zu können.

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, dass in der oben erwähnten Abbildung 4.1 auch gezeigt wurde, dass die mit dem neuen Silizium-Einkristall-Senkkörper für Helium gemessenen Dichten praktisch nicht durch Adsorptions- und Absorptionseffekte beeinflusst sind und nur um $-0,1\%$ von den berechneten Werten der Referenzzustandsgleichung von Ortiz Vega [41, 42] sowie von den hoch genauen Messdaten von McLinden und Lösch-Will [43] abweichen.

3.2.3 Volumen von Senkkörper und Gehänge

Für die jeweiligen in der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage eingesetzten Senkkörper müssen die in Gleichung 3.21 benötigten Volumina von Senkkörper und Gehänge (s. Gleichung 3.20) genau bekannt sein. Das Volumen des von Seibt [23, 24] sowie für die Messungen an n-Butan in dieser Arbeit genutzten Quarzglas-Senkörpers wurde durch hydrostatische Wägung in tridestilliertem und entgastem Wasser bei der Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, ermittelt. Die Volumenbestimmung des neuen Silizium-Senkörpers und des Gehänges wurde an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig (Arbeitsgruppe 3.33 „Festkörperdichte“) mit einer hydrostatischen Wägeapparatur in Luft und in Pentadekan ausgeführt, wobei die Wägung durch Vergleich mit kalibrierten Gewichtsstücken erfolgte. Im Ergebnis der Wägung wurden die folgenden Werte und Unsicherheiten für die Volumina des Senkkörpers und des Gehänges in zwei Kalibrierscheinen ([46, 47]) dokumentiert:

$$V_{S,0}(p_0, T_0) = (12,8556 \pm 0,0008) \text{ cm}^3, \quad (3.22)$$

$$V_{G,0}(p_0, T_0) = (0,2427 \pm 0,0002) \text{ cm}^3. \quad (3.23)$$

Die Wägungen wurden nahe dem Umgebungsdruck $p_0 = 0,1 \text{ MPa}$ und der Raumtemperatur $T_0 = 293,15 \text{ K}$ durchgeführt. In Tabelle 3.1 wird das Ergebnis der Kalibrierung für das Senkkörpervolumen mit einem Wert verglichen, der mit einem hoch genauen Dichtewert für Silizium-Einkristall von Fujii *et al.* [48] unter Nutzung der kalibrierten Senkkörpermasse berechnet wurde. Die Tabelle zeigt, dass bei Kenntnis eines mit einer geringen Unsicherheit bestimmten Wertes für die Senkkörpermasse $m_{S,0}$ das Volumen auch ermittelt werden kann, indem man einen hoch genauen Wert für die Dichte von Silizium-Einkristall aus dem Schrifttum verwendet. Während als Unsicherheit der Volumenbestimmung aus der Kalibrierung bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt $\Delta V/V = 62 \cdot 10^{-6}$ resultiert, beträgt diese bei Nutzung des Dichtewertes von Fujii *et al.* lediglich $\Delta V/V = 5 \cdot 10^{-6}$. Dieser niedrige Wert folgt aus der von Fujii *et al.* angegebenen geringen Unsicherheit für die Dichte $\Delta \rho/\rho = 1 \cdot 10^{-7}$. Der unter Nutzung des Dichtewertes für Silizium-Einkristall von Fujii *et al.* berechnete Wert für das Volumen des Senkkörpers liegt innerhalb der Unsicherheit des Wertes, der mittels Volumenkalibrierung an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt bestimmt wurde.

Tabelle 3.1: Vergleich des durch hydrostatische Wägung in Pentadekan an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt kalibrierten Silizium-Senkkörper-Volumens $V_{S,0}$ ($p_0 = 0,1 \text{ MPa}$, $T_0 = 293,15 \text{ K}$) [46] mit einem Wert, der unter Nutzung eines Referenzwertes aus dem Schrifttum [48] für die Dichte $\rho_{S,0}$ von Silizium-Einkristall mit der bei der hydrostatischen Wägung bestimmten Senkkörpermasse $m_{S,0}$ berechnet wurde.

Referenz	$m_{S,0} \pm \text{s.d.}_{m_S}$	$V_{S,0} \pm \text{s.d.}_{V_S}$	$\rho_{S,0} \pm \text{s.d.}_{\rho_S}$
	g	cm ³	kg m ⁻³
PTB [46]	$29,9428 \pm 0,00015$	$12,8556 \pm 0,0008$	$2329,1639 \pm 0,1454^a$
Fujii <i>et al.</i> [48]	$29,9428 \pm 0,00015$	$12,8560 \pm 0,0001^b$	$2329,0834 \pm 0,00024$

^a berechnet aus den kalibrierten Werten für $m_{S,0}$ und $V_{S,0}$ [46]

^b berechnet aus dem kalibrierten Wert für $m_{S,0}$ [46] und einem Referenzwert für die Dichte $\rho_{S,0}$ [48]

Im Hinblick auf das Gehänge ist noch anzumerken, dass dieses mit einem Spalt am Kegel ausgeführt war. Bei der Kalibrierung an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt drang aufgrund der Kapillarwirkung Reinigungsflüssigkeit (Alkohol) in den Spalt ein, was zu einer Massenzunahme des Gehänges von 0,0005 g führte. Für Messungen an Gasen ist zu bedenken, dass das Befüllen mit den Gasen nach längerem Evakuieren erfolgt und aufgrund des vergleichsweise großen Spalts keine Kapillarkondensation zu erwarten ist. Um einen Einfluss dieses Effektes auf die Dichtemessung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage vollständig auszuschließen, wurde der Spalt von der RUBOTHERM Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, verschweißt. Daraus resultierte eine geringfügig verringerte Masse des Gehänges bei Umgebungsbedingungen $m_{G,0}(p_0, T_0) = 1,9171$ g im Vergleich zu dem im Kalibrierschein [47] angegebenen Wert. Unter Nutzung der mittleren Dichte des Gehängewerkstoffs $\rho_G = 7900$ kg m⁻³ [49] ergab sich eine Verringerung des Volumens $\Delta V_{G,0} = -0,0001$ cm³, woraus ein korrigierter Wert für das Volumen des Gehänges bei p_0 und T_0 , $V_{G,0} = 0,2426$ cm³, im Vergleich zu Gleichung 3.23 erhalten wurde.

3.2.4 Temperatur- und Druckkorrektur der Volumina von Senkkörper und Gehänge

Die Gleichung 3.21 verdeutlicht, dass die Volumina von Senkkörper und Gehänge (s. Gleichung 3.20) unmittelbar in die Dichtemessung eingehen und demzufolge auch die Unsicherheit in der Volumenbestimmung direkt auf die Unsicherheit der Dichtemessung wirkt. Da die Kalibrierung der Volumina von Senkkörper und Gehänge bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck vorgenommen wurde, sind weitere Korrekturen nötig, um in größeren Druck- und Temperaturbereichen über einen genauen Wert für $V_{SG}(p, T)$ in Gleichung 3.21 verfügen zu können.

Die Korrektur des kalibrierten Volumens des Senkkörpers $V_{S,0}(p_0, T_0)$ (s. Gleichung 3.22), bestehend aus Silizium-Einkristall, kann in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T nach folgender Gleichung erfolgen:

$$V_S(p, T) = V_{S,0}(p_0, T_0) \left[1 + \alpha_p(T)(T - T_0) - \frac{1}{K(T)}(p - p_0) \right]. \quad (3.24)$$

In Gleichung 3.24 sind $\alpha_p(T)$ der isobare thermische Volumenausdehnungskoeffizient und $K(T)$ der Kompressionsmodul. Die Bezugsgrößen p_0 und T_0 entsprechen den Werten für Druck und Temperatur, die dem kalibrierten Volumen $V_{S,0}$ zuzuordnen sind.

Das anisotrope Halbmetall Silizium weist in der hier eingesetzten Form als Silizium-Einkristall aufgrund der Symmetrie in seiner Kristallstruktur auch Isotropie auf. So verhalten sich thermische und optische Eigenschaften isotrop (s. Referenzen 50–53). Aufgrund der Isotropie der Wärmeausdehnung kann in Gleichung 3.24 der Volumenausdehnungskoeffizient $\alpha_p(T)$ mit dem dreifachen Wert des isobaren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ ersetzt werden. Damit resultiert für die Temperaturkorrektur des Senkkörpers aus Silizium-Einkristall:

$$V_S(p, T) = V_{S,0}(p_0, T_0) \left[1 + 3\alpha(T)(T - T_0) - \frac{1}{K(T)}(p - p_0) \right]. \quad (3.25)$$

Zur Temperaturkorrektur des Senkkörpervolumens wird eine Korrelation für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Si}}(T)$ von Silizium-Einkristall benötigt. Im Schrifttum sind aufgrund der Bedeutung von Silizium-Einkristall für die Halbleiterindustrie viele Messungen und Korrelationen für $\alpha_{\text{Si}}(T)$ verfügbar. Swenson [54] veröffentlichte 1983 im Rahmen einer CODATA-Anfrage Referenzwerte für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\text{Si}}(T)$ von Silizium im Bereich von 0 bis 1000 K. Okada und Tokumaru [52] publizierten 1984 eigene Messwerte im Temperaturbereich 300 bis 1500 K und erstellten eine Temperaturfunktion $\alpha_{\text{Si}}(T)$ für Temperaturen zwischen 120 bis 1500 K in Form einer empirisch gefundenen Korrelation. Beide Korrelationen geben im für die kombinierte Viskositäts- und Dichthemessanlage relevanten Temperaturbereich die experimentellen Daten von Lyon *et al.* [55] für $120 \leq T/\text{K} \leq 340$ sowie von Roberts [56] für $300 < T/\text{K} < 850$ sehr gut wieder. White und Minges [57] aktualisierten aufgrund einer privaten Mitteilung von Swenson (s. Referenz 18 in Referenz 57) die von der CODATA empfohlene Korrelation, um Differenzen zu neuen Messwerten bei hohen Temperaturen zu beheben. Watanabe *et al.* [58] entwickelten eine Apparatur zur Bestimmung der Längenausdehnung von Festkörpern mittels Laserinterferometrie und publizierten 2004 [59] neue Messungen der linearen thermischen Ausdehnung von Silizium zusammen mit einer neuen Korrelation zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium $\alpha_{\text{Si}}(T)$:

$$\alpha_{\text{Si}}(T) = \sum_{i=0}^5 A_i \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^i. \quad (3.26)$$

Die Koeffizienten A_i der Gleichung 3.26 sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Unsicherheit der mit Gleichung 3.26 berechneten Werte beträgt nach Angabe der Autoren maximal $0,045 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für Temperaturen $T < 500 \text{ K}$.

Für die Druckkorrektur ist der Kompressionsmodul von Silizium erforderlich (s. Gleichung 3.25). Die elastischen und mechanischen Eigenschaften von Silizium-Einkristall verhalten sich anisotrop. Die Berechnung des Kompressionsmoduls erfolgt daher aus den elastischen Moduli und nicht aus dem Elastizitätsmodul E und der Querkontraktionszahl ν wie im Fall von Edelstahl oder Quarzglas. Der Kompressionsmodul für Werkstoffe aus kubischen Kristal-

Tabelle 3.2: Koeffizienten der Gleichung 3.26 zur Berechnung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium $\alpha_{\text{Si}}(T)$ nach Watanabe *et al.* [59].

i	$\frac{A_i}{\text{K}^{-1}}$
0	$-3,0451 \cdot 10^{-6}$
1	$3,5705 \cdot 10^{-8}$
2	$-7,9810 \cdot 10^{-11}$
3	$9,5783 \cdot 10^{-14}$
4	$-5,8919 \cdot 10^{-17}$
5	$1,4614 \cdot 10^{-20}$

len ergibt sich nach Every und McCurdy gemäß (s. in Landolt-Börnstein, S. 1 [60]):

$$K(T) = \frac{c_{11}(T) + 2c_{12}(T)}{3}. \quad (3.27)$$

Für die elastischen Moduli c_{11} und c_{12} von Silizium bei 298,15 K wurden Werte von Hall [61] gewählt, dessen experimentelle Untersuchungen durch die geringste Unsicherheit charakterisiert sind (s. Schilling [44]):

$$c_{11}(298,15 \text{ K}) = 165,64 \text{ GPa}, \quad c_{12}(298,15 \text{ K}) = 63,94 \text{ GPa}. \quad (3.28)$$

Da die beiden elastischen Moduli leicht temperaturabhängig sind, ist der Wert bei Raumtemperatur noch entsprechend für davon abweichende Temperaturen zu korrigieren. Die Temperaturfunktionen $c_{11}(T)$ und $c_{12}(T)$ können für den Temperaturbereich der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage nach Every und McCurdy [60] (s. Schilling [44]) in erster Näherung aus der linearen Änderung der elastischen Moduli mit der Temperatur ermittelt werden. Dafür wurden folgende Werte empfohlen:

$$\frac{\Delta c_{11}}{\Delta T} = -1,557016 \cdot 10^{-2} \text{ GPa K}^{-1}, \quad (3.29)$$

$$\frac{\Delta c_{12}}{\Delta T} = -6,26612 \cdot 10^{-3} \text{ GPa K}^{-1}. \quad (3.30)$$

Für das Volumen des Gehänges V_G (austenitischer Edelstahl, Werkstoff-Nummer: 1.4541) folgt aus der Isotropie des Materials in Analogie zu Gleichung 3.25 die Korrektur zu:

$$V_G(p, T) = V_{G,0}(p_0, T_0) \left[1 + 3\bar{\alpha}(T)(T - T_0) - \frac{1}{K(T)}(p - p_0) \right]. \quad (3.31)$$

In Gleichung 3.31 ist $V_{G,0}$ das Volumen des Gehänges bei der Kalibrierung nach Gleichung 3.23. Der Mittelwert $\bar{\alpha}$ für den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten α ist in der DIN-Norm 10088-1 [49] angegeben. Der Kompressionsmodul K berechnet sich für ein isotropes Material aus

$$K(T) = \frac{E(T)}{3 - 6\nu(T)}, \quad (3.32)$$

wobei E den Elastizitätsmodul und ν die Querkontraktionszahl darstellen. Im Temperaturbereich von 293,15 K bis 498,15 K ergibt sich mit Mittelwerten für E [49] und ν [62] in Gleichung 3.32 ein mittlerer Kompressionsmodul K (s. Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Werte für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und den Kompressionsmodul K von Silizium sowie Mittelwerte für α und K von Edelstahl für den Temperaturbereich von 293,15 K bis 498,15 K.

Bauteil	Werkstoff	α 10^{-6} K^{-1}	K GPa	Referenzen
Senkkörper	Silizium-Einkristall	2,6...3,6	96...98	[59–61]
Gehänge	Edelstahl (Werkstoff-Nummer: 1.4541)	16,6	164	[49, 62]

3.2.5 Kraftübertragungsfehler

Für die Berechnung der Dichte des Messfluides ρ_{Fluid} mit der Arbeitsgleichung der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage (Gleichung 3.21) müssen neben den Volumina für Senkkörper V_S und Gehänge V_G (s. Gleichung 3.20) auch ihre Massen m_S und m_G sehr genau ermittelt werden. Ihre Gesamtmasse m_{SG} wird durch berührungslose Kraftübertragung mittels einer Magnetschwebekupplung und einer unter Umgebungsbedingungen aufgestellten Präzisionswaage im Vakuum, $m_{SG,\text{Vak}}(T)$, bzw. im jeweiligen Messpunkt, $m_{SG,\text{Fluid}}(p,T)$, bestimmt. Die hierfür genutzte Magnetschwebekupplung umfasst neben komplizierten Positioniereinrichtungen einen Permanentmagneten im Inneren der Messzelle und einen Elektromagneten außerhalb der Messzelle; letzterer hängt am Messlasthaken der Waage. Durch unterschiedliche Abstände der beiden Magneten voneinander und durch magnetische Inhomogenitäten der Trennplatte zwischen den beiden Magneten der Magnetschwebekupplung kommt es zu Änderungen der magnetischen Kräfte (s. Seibt [24], S. 17). Dieser sogenannte Kraftübertragungsfehler kann durch eine zusätzliche Korrektur der Gesamtmasse von Senkkörper und Gehänge im Messpunkt $m_{SG,\text{Fluid}}(p,T)$ minimiert werden. Dazu wird für jede Isotherme das Verhältnis von

$$m_{SG,0}(p_0, T_0) = m_{S,0}(p_0, T_0) + m_{G,0}(p_0, T_0) \quad (3.33)$$

mit den an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt kalibrierten Massen des Silizium-Einkristall-Senkörpers [$m_{S,0}(p_0, T_0) = (29,9428 \pm 0,00015)$ g, s. Tabelle 3.1] und des Gehänges [$m_{G,0}(p_0, T_0) = (1,9182 \pm 0,0002)$ g, s. Referenz 47, korrigiert nach Verschweißen des Spalts am Gehänge zu $m_{G,0}(p_0, T_0) = 1,9171$ g] zu der vor bzw. nach jeder Messung ermittelten Gesamtmasse im Vakuum $m_{SG,\text{Vak}}(T)$ (s. Gleichung 3.18) gebildet.

$$K_{\text{KÜF}}(T) = \frac{m_{SG,0}(p_0, T_0)}{m_{SG,\text{Vak}}(T)}. \quad (3.34)$$

Die mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage bestimmte Gesamtmasse von Senkkörper und Gehänge im Fluid $m_{SG,\text{Fluid}}(p,T)$ (s. Gleichung 3.19) wird dann mit dem Faktor $K_{\text{KÜF}}(T)$ nach Gleichung 3.34 multipliziert, sodass sich für die Berechnung der Dichte mit Gleichung 3.21 ergibt:

$$\rho_{\text{Fluid}}(p, T) = \frac{m_{SG,\text{Vak}}(T) - K_{\text{KÜF}}(T)m_{SG,\text{Fluid}}(p, T)}{V_{SG}(p, T)}. \quad (3.35)$$

In Gleichung 3.35 ist $V_{SG}(p, T)$ das für den Messpunkt bestimmte Gesamtvolumen von Senkkörper und Gehänge.

3.2.6 Fehlerrechnung der Dichtemessung

Aus der Arbeitsgleichung der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage, Gleichung 3.21, resultiert für den relativen Fehler der Dichtemessung

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \left| \frac{\Delta(m_{SG,\text{Vak}} - m_{SG,\text{Fluid}})}{m_{SG,\text{Vak}} - m_{SG,\text{Fluid}}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{SG}}{V_{SG}} \right|, \quad (3.36)$$

wobei in Gleichung 3.36 die Massen $m_{SG,Vak}$ und $m_{SG,Fluid}$ sowie das Volumen V_{SG} die Summen der Massen und Volumina für Senkkörper und Gehänge darstellen. Der Fehler für das Gehänge kann gegenüber dem für den Senkkörper aber in erster Näherung vernachlässigt werden, sodass in Gleichung 3.36 auch nur die Werte für den Senkkörper eingesetzt werden.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \left| \frac{\Delta(m_{S,Vak} - m_{S,Fluid})}{m_{S,Vak} - m_{S,Fluid}} \right| + \left| \frac{\Delta V_S}{V_S} \right|. \quad (3.37)$$

Der Fehler der Auftriebskraftmessung $\Delta(m_{S,Vak} - m_{S,Fluid})$ setzt sich additiv aus der Unsicherheit der Massenbestimmung im Vakuum $\Delta m_{S,Vak} \leq \pm 35 \cdot 10^{-6}$ g, abgeschätzt aus Messungen im Vakuum, und aus der im Fluid $\Delta m_{S,Fluid} \leq \pm 55 \cdot 10^{-6}$ g zusammen (s. Seibt *et al.* [23–25]). Dabei resultiert der größere Wert für die Unsicherheit $\Delta m_{S,Fluid}$ aus der Berücksichtigung eines möglichen Fehlers durch Adsorption von Messfluid an der Oberfläche des Senkkörpers, der von Docter *et al.* [63] auf $+20 \cdot 10^{-6}$ g geschätzt wurde. Hinzu kommen die relativen Unsicherheiten des Wägesystems (6 ppm) und des Kraftübertragungsfehlers (20 ppm) (s. Seibt *et al.*), sodass sich die Unsicherheit der Auftriebskraftmessung wie folgt ergibt:

$$\left| \frac{\Delta(m_{S,Vak} - m_{S,Fluid})}{m_{S,Vak} - m_{S,Fluid}} \right| \leq 0,0026 \% + \frac{90 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{m_{S,Vak} - m_{S,Fluid}}. \quad (3.38)$$

Die relative Unsicherheit der Dichtemessung ergibt sich unter Berücksichtigung eines konservativ abgeschätzten Fehlers der Volumenbestimmung $\Delta V_S/V_S = 0,05 \%$ und nach Normierung bei 10 kg m^{-3} mit:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \leq \left| 0,053 \% + \frac{0,07 \%}{\rho / (10 \text{ kg m}^{-3})} \right|. \quad (3.39)$$

Die Gesamtunsicherheit der Dichtemessung wird dann nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz mit Gleichung 3.39 und den aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ resultierenden Zuordnungsfehlern für die Druck- und Temperaturmessungen wie folgt berechnet:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)_{\text{ges}} \leq \sqrt{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_T^2 \frac{\Delta p^2}{\rho^2} + \left(\frac{\partial\rho}{\partial T} \right)_p^2 \frac{\Delta T^2}{\rho^2}}. \quad (3.40)$$

In Gleichung 3.40 ist $\Delta\rho/\rho$ die Unsicherheit der Dichtemessung gemäß Gleichung 3.39. $(\partial\rho/\partial p)_T$ und $(\partial\rho/\partial T)_p$ sind die Differenzialquotienten der Dichte nach Druck und Temperatur, berechnet mit der jeweiligen Zustandsgleichung für das Messfluid. Die Unsicherheiten in der Bestimmung des Druckes und der Temperatur wurden von Seibt *et al.* [23–25] mit $\Delta p = \pm(0,0005 p_{\text{ges}})$ und $\Delta T = \pm 22 \text{ mK}$ bzw. $\Delta T = \pm 30 \text{ mK}$ (Messung an n-Butan) angegeben. Die höhere Unsicherheit für die Temperaturmessung an n-Butan ergibt sich aus der höheren Kalibrierunsicherheit des für diese Messungen eingesetzten Pt100Ω-Widerstandsthermometers.

3.3 Druckmessung und Gassystem

In Abbildung 3.5 ist das Rohrleitungssystem der Viskositäts- und Dichtemessanlage dargestellt, welches sich in einen Messfluidkreis mit Grobdruckmessung und einen Stickstoffkreis

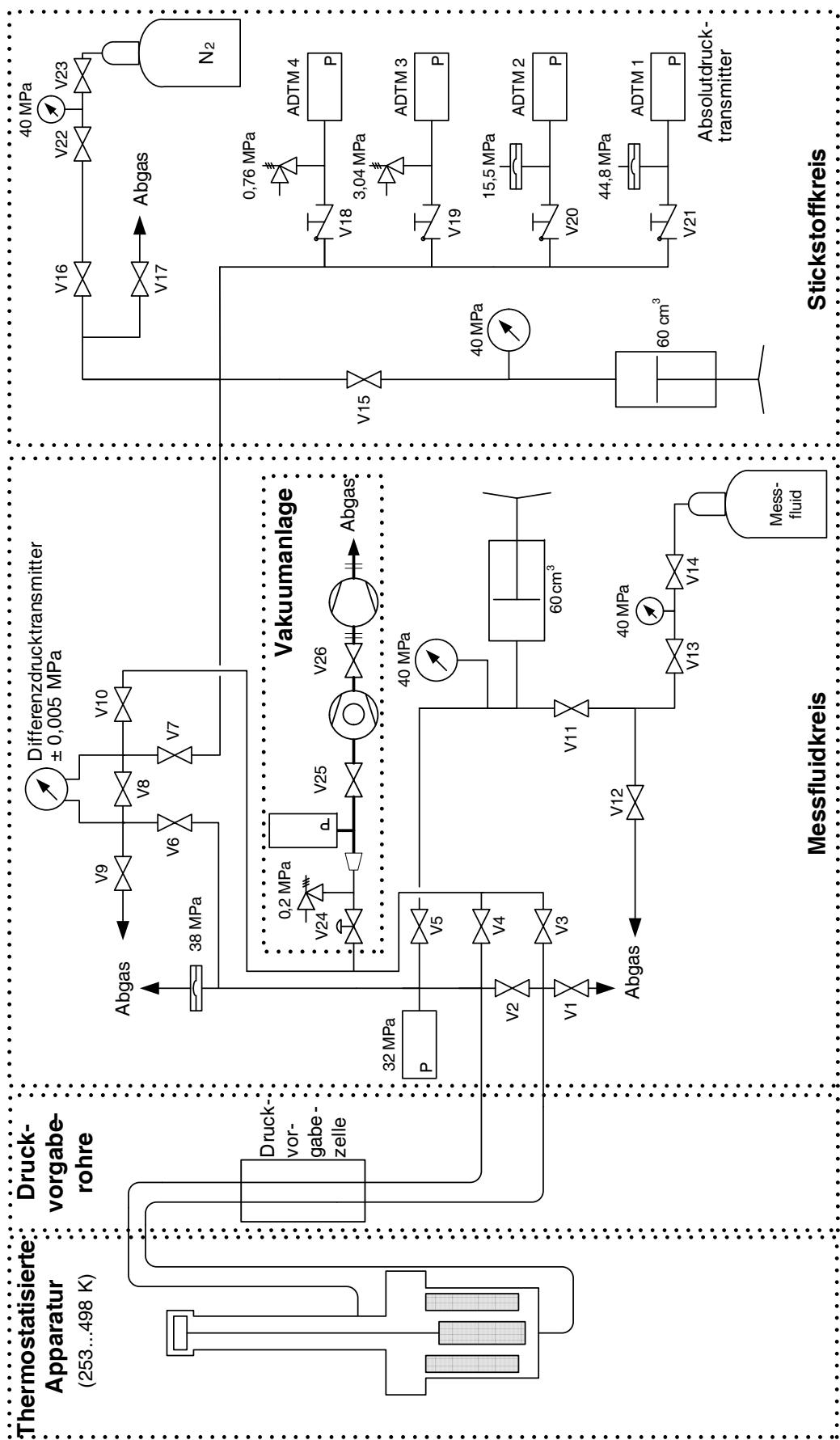


Abbildung 3.5: Rohleitungssystem der Viskositäts- und Dichtemessanlage einschließlich der Vakuumanlage.

mit Absolutdruckmessung unterteilt. Beide Kreise sind durch einen Präzisionsdifferenzdruckgeber getrennt und umfassen je eine Befüllleinrichtung und eine Handspindelpresse. Letztere ist zur Einstellung des Druckes am Messpunkt notwendig. Des Weiteren sind Sicherheitseinrichtungen gegen Überdruck und Ablassventile in beide Kreise integriert. Der Absolutdruck wird mit vier Präzisionsabsolutdrucktransmittern im mit Stickstoff befüllten Kreis gemessen (rechte Seite in Abbildung 3.5), um zu verhindern, dass diese Präzisionsgeräte mit kondensiertem Messfluid in Berührung kommen. Dies würde zu Ungenauigkeiten bei der Messwertbestimmung und zu Schäden an den hoch empfindlichen und für Messungen an trockenem Gas konzipierten Druckaufnehmern führen. Aufgrund unterschiedlicher Höhenniveaus von Absolutdruckmessung, Differenzdruckmessung und Messzellenebene ist zusätzlich eine hydrostatische Druckkorrektur bei der Bestimmung des Druckes in der Messzelle zu berücksichtigen. Die hierzu notwendige genaue Positionierung des Phasenübergangs im Messfluidkreis im Fall von Kondensation wird mit einer speziell entwickelten Druckvorgabebezel (linke Seite in Abbildung 3.5) verwirklicht.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Absolutdruck- und Differenzdruckmessung sowie die hydrostatische Druckkorrektur und deren Unsicherheiten näher erläutert. Anschließend werden das Gassystem mit den eingesetzten Ventilen, Verschraubungen und Armaturen sowie das Vakuumsystem (mittig in Abbildung 3.5) beschrieben.

3.3.1 Druckmessung

Die Druckmessung erfolgt mit vier Präzisionsabsolutdrucktransmittern (Fa. Paroscientific, Redmond, WA, USA), deren Kernstück jeweils ein Digiquartz®-Messwertgeber ist. Die Messbereichsendwerte betragen 41,4 MPa bzw. 13,8 MPa für die beiden mit Röhrenfedern arbeitenden Druckaufnehmer, während in den Transmittern 3 und 4 Stahlbälge bis zu 2,76 MPa bzw. 0,689 MPa verwendet werden. Das Messsignal wird mit Schwingquarzen generiert, wobei je ein weiterer Quarzkristall für die Temperaturkorrektur des Druckwertes genutzt wird. Die Zuschaltung des jeweiligen Druckaufnehmers wird über separate Absperrventile (V18 bis V21 in Abbildung 3.5) realisiert. Vor Überlast sind die Druckaufnehmer 1 und 2 durch Berstscheiben (Fa. High Pressure Equipment, Erie, PA, USA) sowie die Druckaufnehmer 3 und 4 durch Abblasventile (Fa. Praxair, Danbury, CT, USA) geschützt.

Die vier Präzisionsabsolutdrucktransmitter sind durch Unsicherheiten von 0,01 % des Messbereichsendwertes bzw. (0,03 bis 0,05) % des Messwertes charakterisiert. Diese hohe Genauigkeit wurde durch Vergleich mit einem Kalibriernormal eines DKD-zertifizierten Kalibrierlabor für alle vier Druckaufnehmer bestätigt (Kalibrierscheine 02-0021/DKD-K-06901/08-01, 02-0022/DKD-K-06901/08-01, 02-0023/DKD-K-06901/08-01 und 02-0024/DKD-K-06901/08-01). Zudem können wegen der sich überlappenden Messbereiche die unteren 25 % der ersten drei Druckaufnehmer bei der Druckmessung ungenutzt bleiben, was vorteilhaft ist, da in diesen Bereichen die relative Unsicherheit der Absolutdruckmessung stark ansteigt. Für die Unsicherheit der vier Präzisionsabsolutdrucktransmitter resultiert:

$$\frac{\Delta p_{\text{abs}}}{p_{\text{abs}}} \leq (0,01 \text{ bis } 0,05) \%. \quad (3.41)$$

Der Differenzdruck zwischen den mit Stickstoff bzw. mit Messfluid gefüllten Kreisen wird mittels eines Präzisionsdifferenzdruckgebers 3051S-CD (Fa. Rosemount, Chanhassen, MN, USA) gemessen. Der Differenzdruckgeber kann mit statischen Drücken bis zu 31 MPa, auch einseitig, belastet werden und wird im Messbereich ± 5 kPa betrieben. Die Edelstahl-Trennmembran des Differenzdruckgebers ist unempfindlich gegen die anliegenden Fluide und deren Aggregatzustand. Seine Kombination mit dem in Abbildung 3.5 oben symbolisierten 5-fach-Ventilblock (Ventile V5 bis V10) ermöglicht, auch während einer Messreihe seinen Nullpunkt unter statischem Druck zu überprüfen. Der Differenzdruckgeber ist mit einer Unsicherheit von 0,04 %, bezogen auf den Messwert, kalibriert worden. Insgesamt resultiert ein Beitrag

$$\frac{\Delta p_{\text{DDG}}}{p_{\text{ges}}} \leq 0,002 \% \quad (3.42)$$

zur Unsicherheit der Druckmessung bei Drücken $p > 0,15$ MPa.

Im Hinblick auf die in der Arbeit von Seibt *et al.* [23–25] sowie in dieser Arbeit untersuchten Fluide war es notwendig, die Apparatur im Hinblick auf eine mögliche Kondensation des Messfluids zu verändern. Bei Drücken, die über dem Sättigungsdampfdruck des Fluids bei Raumtemperatur, aber unterhalb des kritischen Druckes liegen, tritt Kondensation in den Zuleitungsrohren zur Messzelle auf, da diese sich bei Umgebungstemperatur befinden. Tritt das Messfluid in den durch den Doppelmantelthermostaten temperierten Bereich ein, muss es bereits gasförmig vorliegen. Zur Einstellung des Phasenübergangs und einer bestimmten Flüssigkeitssäule in den Zuleitungsrohren wurde eine Druckvorgabezele nach Erfahrungen von Brachthäuser *et al.* [36] durch Seibt [23, 24] entwickelt und konstruiert. Mit der in einer bestimmten Position an den Zuleitungsrohren angebrachten Vorrichtung werden der Druck in der Messzelle und der notwendige Phasenübergang lokal begrenzt eingestellt.

Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Höhenniveaus von Absolutdruckaufnehmer, Differenzdruckgeber und Messzellenbezugsebene werden die Rohrleitungen in verschiedene Abschnitte i unterteilt. Die hydrostatisch bedingten Druckdifferenzen, die für die betreffenden Abschnitte resultieren, werden gemäß

$$\Delta p_{\text{hyd}} = \sum_i \rho_i(p, T) g \Delta h_i \quad (3.43)$$

summiert. In Gleichung 3.43 ist ρ_i die Dichte des Messfluids im Messfluidkreis bzw. von Stickstoff im Stickstoffkreis, berechnet mit der jeweiligen Referenzzustandsgleichung aus der an dem für den jeweiligen Abschnitt mit zusätzlichen Messfühlern gemessenen Temperatur T und dem jeweils vorliegenden Druck p . Die Fallbeschleunigung beträgt für Rostock $g = 9,8143 \text{ m s}^{-2}$. Unter Nutzung der entsprechenden Höhendifferenzen Δh_i der Rohrteilstücke resultiert die hydrostatische Druckkorrektur Δp_{hyd} . In der Regel ist das Vorgehen iterativ, da sich mit jeder Druckänderung auch der berechnete Dichtewert geringfügig ändert. Bei der Summation ist insbesondere das Vorzeichen der Druckdifferenzen zu beachten, da der Druck im betrachteten Abschnitt zu- oder abnehmen kann. Liegt kondensiertes Messfluid in den Zuleitungsrohren zur Messzelle vor, muss mit der oben beschriebenen Druckvorgabezele die Höhe der Flüssigkeitssäule möglichst genau eingestellt werden. Die Unsicherheit der hydrostatischen Druckkorrektur wird mit

$$\frac{\Delta(\Delta p_{\text{hyd}})}{p_{\text{ges}}} \leq 0,001 \% \quad (3.44)$$

abgeschätzt.

Der Gesamtdruck p_{ges} resultiert aus der Summe des Absolutdruckes, des Druckes am Präzisionsdifferenzdruckgeber und der hydrostatischen Druckkorrektur:

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{abs}} + p_{\text{DDG}} + \Delta p_{\text{hyd}}. \quad (3.45)$$

Mit den in diesem Abschnitt gegebenen Unsicherheiten für die Summanden der Gleichung 3.45 ergibt sich eine relative Unsicherheit

$$\frac{\Delta p_{\text{ges}}}{p_{\text{ges}}} \leq 0,05 \% \quad (3.46)$$

für die experimentell bestimmten Druckwerte in großen Teilen des mit der Viskositäts- und Dichtemessanlage zugänglichen Zustandsbereichs.

3.3.2 Gassystem

Abbildung 3.5 zeigt das Rohrleitungssystem der Viskositäts- und Dichtemessanlage mit allen eingesetzten Ventilen, Messgeräten, Pumpen und Befülleinrichtungen. Für das Leitungssystem wurden ausschließlich nahtlos gezogene Rohre (Fa. Swagelok, Solon, OH, USA) aus Edelstahl (Werkstoff-Nummer: 1.4435) mit einem Außendurchmesser von $1/4''$ (6,35 mm) und einer Wandstärke von $0,035''$ (0,889 mm) eingesetzt. Der zulässige Gesamtdruck bei Raumtemperatur beträgt 35,2 MPa und für Temperaturen bis 477,15 K noch 33,7 MPa, woraus auch für Temperaturen bis 498,15 K noch eine ausreichende Sicherheit gegen Bersten abgeleitet werden kann. Obwohl ein möglichst geringes Volumen in den Rohrleitungen vorteilhaft ist, sollte der Innendurchmesser der Rohre nicht zu klein gewählt werden, um noch eine ausreichend gute Evakuierung des Messzelleninnenraums zu erreichen. Die einzelnen Rohrstücke wurden mit metallgedichteten Swagelok®-VCR®-Verbindungen, Swagelok®-Rohrverschraubungen und HiP®-Verschraubungen mit konischer Dichtfläche verbunden. Im Hochvakumbereich wurden CF-Flanschverbindungen mit Kupferdichtungen verbaut. Die Messzelle und das Kuppelungsgehäuse der Magnetschwebekupplung wurden mit vergoldeten Kupferdichtungen (Fa. Rubotherm GmbH, Bochum) abgedichtet. Die separat auf einem Aluminiumprofilgerüst gelagerte Druckmesseinrichtung ist durch flexible Metallschläuche aus Edelstahl (Fa. Witzenmann Hamburg GmbH, Stapelfeld) mit den Rohren der Druckvorgabezelle verbunden, um diese vor Schwingungen, ausgehend von der Befülleinrichtung, zu schützen. Die Druckvorgabezelle ist am ebenfalls aus Aluminiumprofilen bestehenden Gerüst der thermostatisierten Messzelle angebracht.

Im Messfluidkreis der Abbildung 3.5 wurden größtenteils Stopfbuchsventile (Serie N, Fa. Swagelok, Solon, OH, USA) eingesetzt, die durch Leckraten im Bereich $10^{-9} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$ charakterisiert sind, allerdings aufgrund ihrer Bauart nach spätestens 200 Betätigungen nachgezogen werden müssen. Die Ventile V1 bis V5, V11 und V12 sind direkt mit VCR®-Anschlüssen ausgestattet und besitzen sehr kleine Leckraten zu anderen Bauteilen hin. Die im 5-fach-Ventilblock (Serie VCB, Fa. Swagelok) eingesetzten Ventile V6 bis V10 sind den Stopfbuchsventilen der Serie N sehr ähnlich. Ein weiterer Vorteil von Stopfbuchsventilen besteht

in der sehr geringen Leckrate im geöffneten Zustand, der durch die rückwärtige Spindelabdichtung erreicht wird. Dies ist insbesondere für die Ventile V2, V6 und V7 wichtig, die während einer Messreihe immer geöffnet sind. Im Stickstoffkreis sind die Ventile zumeist als Hochdruck-Nadelventile (Fa. High Pressure Equipment, Erie, PA, USA) ausgeführt (V15 bis V21). Zwei einfache Absperrventile (V13 und V22) sowie zwei Armaturen an den Gasflaschen (V14 und V23) komplettieren die Ventile des Messfluid- und des Stickstoffkreises. Je ein Manometer (Fa. Suchy Messtechnik, Lichtenau) vor den beiden Gasflaschen und vor den beiden Handspindelpressen dienen der Überwachung des Druckes. Diese wird zusätzlich durch einen Grobdrucksensor 4600 (Fa. Rosemount, Chanhassen, MN, USA) unterstützt, der vor allem während der Befüll- und Entleervorgänge im Bereich von 0 bis 32 MPa den Druck anzeigt und mit einer Abweichung von $-0,12\%$ vom Endwert kalibriert wurde.

3.3.3 Vakuumsystem

In Abbildung 3.5 ist mittig der schematische Aufbau der in der Messapparatur eingesetzten Vakuumanlage dargestellt. Das Vakuumsystem besteht aus einer trockenen Scroll-Vorvakumpumpe XDS5 (Fa. BOC Edwards, Crawley, Großbritannien) und einer Hochvakuum-Turbomolekularpumpe Turbovac 50 (Fa. Leybold, Köln), wobei Drücke $< 1 \cdot 10^{-4}$ Pa mit einem Hochvakuumsensor Ionivac ITR 90 (Pirani-Heißkathoden-Vakuummeter, Fa. Leybold, Köln) gemessen werden. Die beschriebenen Geräte sind in Abbildung 3.5 von rechts nach links angeordnet. Danach wird in gleicher Richtung zur Viskositäts- und Dichtemessanlage hin die Rohrleitung vom Hochvakumbereich (System DN40CF) auf das Swagelok®-VCR®-Rohrleitungssystem reduziert, wobei sich ein Sicherheitsventil (Serie CH, Fa. Swagelok, Solon, OH, USA) mit 6 kPa Öffnungsdruck und ein Hochdruckabsperrventil (V24) anschließen. Damit sind die Voraussetzungen für die Bestimmung des logarithmischen Dekrements und der Kreisfrequenz der Schwingung sowie des Senkkörpergewichts im Vakuum gegeben.

3.4 Temperaturmessung und -regelung

Die Temperaturmessung wurde mit zwei Referenzthermometern, zuerst mit einem $100\ \Omega$ -Platinwiderstandsthermometer ($\varnothing 3\text{ mm}$, Länge 100 mm, Kalibrierscheine 08-0574/DKD-K-06901/06-09 und 08-1117/06-09, Fa. Steffen Messtechnik GmbH, Dorsten) und später mit einem $25\ \Omega$ -Platinwiderstandsthermometer ($\varnothing 6\text{ mm}$, Länge 120 mm, Kalibrierschein 08-0642/DKD-K-06901/06-10, Fa. TP Temperature Products GmbH, Freigericht) in Verbindung mit einer Widerstandsmessbrücke F300 mit automatischem Messstellenumschalter SB148 und einem externen Referenz-Widerstand RR100 (Kalibrierschein 282/DKD-K-14901/06-09; alle drei Messgeräte Fa. Automatic Systems Laboratory, Croydon, Großbritannien) durchgeführt. Das jeweilige Referenzthermometer wurde in einer Nut in der Außenwand der Messzelle befestigt, wobei die thermische Ankopplung durch Wärmeleitpaste auf den Kontaktflächen realisiert wurde. Die Unsicherheiten der eingesetzten Platinwiderstandsthermometer betragen 26 mK für das $100\ \Omega$ -Thermometer im Temperaturbereich von 235 K bis 429 K und 18 mK für das $25\ \Omega$ -Thermometer zwischen 235 K und 505 K. Die Messbrücke trägt 2 mK zur Unsicherheit des Temperaturmesswertes bei. Unter Berücksichtigung einer Regelgenauigkeit des

Thermostaten von 2 mK, was experimentell von Seibt *et al.* [23–25] überprüft wurde, resultieren für die beiden Thermometer Unsicherheiten von 30 mK und 22 mK.

Weitere 100 Ω -Platinwiderstandsthermometer (\varnothing 4 mm, Länge 40 mm, Fa. Electrotherm GmbH, Geraberg) werden zur Überwachung von Temperaturgradienten und zur Kontrolle der Temperatur des Temperierfluids eingesetzt. Diese Thermometer entsprechen der DIN-Toleranzklasse 1/3 B und wurden in einem Metallblock gegen das 100 Ω -Platinwiderstandsthermometer mit einer Unsicherheit von 50 mK im Temperaturbereich $238 \leq T/K \leq 523$ kalibriert. Im Ergebnis der Kalibrierung ergaben sich Koeffizienten für die Berechnung der Temperaturwerte aus den gemessenen Widerstandswerten, die im Steuerungs- und Regelungsprogramm der Viskositäts- und Dichtemessanlage zur Visualisierung von Temperaturgradienten benötigt werden. Weitere nicht kalibrierte Messfühler des gleichen Typs werden an weniger sensiblen Stellen der Apparatur und des Gassystems zur Überwachung der Temperatur genutzt, wobei ihre Temperaturwerte mit den Standardkoeffizienten gemäß DIN EN 60751 [64] berechnet werden, woraus eine maximale Unsicherheit von 530 mK bei 523 K resultiert. Diese sogenannten Tertiärmessfühler werden, gesteuert durch den Messrechner, mit einem Digitalmultimeter 6031A/Sc (Fa. PREMA Semiconductor GmbH, Mainz) erfasst. Für das Digitalmultimeter wird eine Unsicherheit von 50 mK angenommen, wobei es zunächst gegen das oben beschriebene 100 Ω -Platinwiderstandsthermometer geprüft und später beim Hersteller gegen von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt kalibrierte Normalwiderstände kalibriert wurde.

3.5 Thermostatisierung

Für die Thermostatisierung der Messzelle wird ein zweistufiger Präzisionsthermostat eingesetzt, dessen äußere Stufe von einem ölfüllten Doppelmantelthermostaten in Verbindung mit einem hochdynamischen Umwälzthermostaten gebildet wird und dessen innere Stufe aus einer sehr genau regelbaren Heizdrahtwicklung um den Messzellenadapter zwischen seinen beiden Flanschen (s. Abbildung 3.6) besteht. Für den Behälter des Doppelmantelthermostaten wurden nahtlos gezogene Rohre aus nicht magnetischem Edelstahl (Werkstoff-Nummer: 1.4571, Fa. ThyssenKrupp Schulte GmbH, Rostock) verwendet, die mit einem ringförmigen Deckel bzw. Boden unter Einsatz eines speziellen Schweißzusatzes (Werkstoff-Nummer: 1.4576) in den Werkstätten der Universität Rostock verschweißt wurden. Im Bereich der zweilagig im MIG- und WIG-Schweißverfahren ausgeführten Nähte konnte danach mit Hilfe eines großen Dauermagneten kein Magnetismus festgestellt werden. Das Temperieröl Thermal HL40 (Fa. Julabo GmbH, Seelbach), das im Umwälzthermostaten Presto LH40 (Fa. Julabo GmbH, Seelbach) thermostatisiert wird, durchströmt den Doppelmantelthermostaten spiralförmig von unten nach oben, um durch die natürliche Konvektion der mit zunehmender Aufenthaltsdauer im Doppelmantelthermostaten einsetzenden Abkühlung entgegenzuwirken. Zudem sind die Einbindungen der Zu- und Rücklaufleitungen tangential ausgeführt, um möglichst geringe Rohrleitungsverluste zu erreichen. Als Messstelle für die Regelung der Temperatur der äußeren Thermostatisierungsstufe wird eines der sekundären 100 Ω -Platinwiderstandsthermometer genutzt, das auf der Oberfläche des Doppelmantelthermostaten befestigt ist. Der Umwälzthermostat, der durch eine Unsicherheit in der Temperaturregelung von (10 bis 50) mK charakte-

risiert ist, besitzt einen Regelkreis, dessen PID-Parameter entweder automatisch ermittelt oder manuell vorgegeben werden können.

In die Zuleitungen vom Umwälzthermostaten zum Doppelmantelthermostaten sind silikonisierte Vitonschläuche (Fa. Julabo GmbH, Seelbach) integriert, um durch die Pumpe des Umwälzthermostaten hervorgerufene Vibrationen von der Viskositäts- und Dichtemessanlage und damit von der Schwingungsmessung zu entkoppeln. Die Vitonschläuche sind im Dauerbetrieb für den Temperaturbereich $223 \leq T/K \leq 473$ zugelassen, können für eine gewisse Zeit aber auch Temperaturen bis 500 K standhalten. Untersuchungen mit besser temperaturbeständigen Metallwellschläuchen zeigten, dass Vibrationen der Thermostatenpumpe doch die Schwingungsmessung beeinträchtigen.

Grundsätzlich wird ein geringer Druckverlust in den Rohrleitungen angestrebt, woraus sich eine minimal erforderliche Pumpenleistung ableitet. Aufgrund von Wärmedehnung im Temperaturbereich der Viskositäts- und Dichtemessanlage können Spannungen in der Apparatur auftreten, was durch vereinzelten Einsatz von Edelstahlwellschläuchen (Fa. Witzenmann Hamburg GmbH, Stapelfeld) innerhalb des thermostatisierten Bereichs minimiert wird. Die Wärmedehnung des Temperieröls führt bei dem etwa 13 Liter fassenden Thermostatkreislauf zu Schwankungen bis zu 3,9 Litern im Temperaturbereich von $253 \leq T/K \leq 498$, was einen Ausgleichsbehälter am Umwälzthermostaten erfordert. Die kinematische Viskosität des Temperierfluids wird vom Hersteller mit $\nu < 4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben; es ist damit niedrig viskos.

Der Innenraum des Doppelmantelthermostaten wird zur Vermeidung von Konvektion, aber auch Kondensation und möglicher Eisbildung, evakuiert. Dazu ist er oben von einem Thermostatdeckel und auf der Unterseite von einer Bodenplatte abgeschlossen, wobei beide den Thermostateninnenraum mit O-Ringen aus einem hitzestabilen Kunststoff (MVQ 70° Shore, Fa. HEPA Wälzlager GmbH & Co. KG, Rostock) vakuumdicht abschließen. Mittig im Thermostataboden ist ein Vakuumanschlussflansch (DN10KF) eingeklebt, über den mit einer ölgedichteten zweistufigen Drehschieberpumpe (Trivac B, Fa. Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, Köln) das Vakuum erzeugt wird. Weiter sind alle elektrischen Durchführungen durch den Deckel des Doppelmantelthermostaten vakuumdicht ausgeführt. Durch das Vakuum ist keine Wärmeleitung über die Luft oder ein anderes Gas im Innenraum möglich. In einem speziellen Fertigungsschritt wurde das Innenrohr des Doppelmantelthermostaten mit Hilfe eines Spezialbohrers im Bereich des oberen Adapterflansches auf eine exakte Passung gebracht, sodass nur an dieser Stelle Wärme durch Wärmeleitung vom Doppelmantelthermostaten auf die Messzelle übertragen wird (s. Abbildung 3.6). Oberhalb davon wurde das Innenrohr etwas weiter aufgebohrt.

Mit der äußeren Thermostatisierungsstufe wird die gewünschte Temperatur der Messzelle bis auf etwa 0,5 K angenähert. Die exakte Solltemperatur der Messzelle wird mit der inneren Thermostatisierungsstufe eingestellt. Die Heizdrahtwicklung (Fa. Horst GmbH, Lorsch) auf der Oberfläche des Messzellenadapters wird von einem genauen Temperaturregler LS 331 (Fa. Lake Shore Cryotronics, Westerville, OH, USA) mit 10 mK Regelgenauigkeit gesteuert, wobei diese den Herstellerangaben entnommen ist. Der Regler nutzt die mit einem sekundären 100 Ω -Platinwiderstandsthermometer in der Nähe des Heizdrahtes gemessene Temperatur als Regelgröße. Die PID-Parameter für den Temperaturregler können mittels einer Selbstlernfunktion automatisch ermittelt oder manuell vorgegeben werden. Die geringe, stufenlos in drei Be-

reichen regelbare Leistungsabgabe bis maximal 5,4 W ermöglicht eine hohe Regelgenauigkeit in einem begrenzten Temperaturintervall. Der Heizdraht wird daher erst zugeschaltet, wenn die Messzellentemperatur durch die Wirkung der äußeren Thermostatisierungsstufe einen nahezu konstanten Wert erreicht hat. Es ist noch anzumerken, dass durch die bifilare Wicklung des Heizdrahtes in Verbindung mit den geringen Heizströmen des Reglers ein zusätzliches Magnetfeld um den elektrischen Leiter nahezu ausgeschlossen werden kann, d. h., dass die Magnetfelder von Schwebekupplung und Viskosimetern nicht beeinflusst werden.

Für die Durchführung reproduzierbarer Messungen in großen thermodynamischen Bereichen im Allgemeinen und nahe des kritischen Punktes im Besonderen ist eine stabile Temperatur- und damit Dichteschichtung des Messfluids in der Messzelle unerlässlich. Ist dieses nicht gegeben, resultieren durch das Absinken von kälteren Fluidschichten in der Messzelle eine Instabilität der für die Dichtemessung genutzten Präzisionswaage und eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit der Viskositätsmessung. Um eine stabile Temperaturschichtung zu erreichen, müssen die Temperaturgradienten entlang der Apparatur überwacht und wenn nötig korrigiert werden.

Mögliche Temperaturgradienten längs der thermostatisierten Apparatur werden mit zusätzlichen sekundären $100\ \Omega$ -Platinwiderstandsthermometern bestimmt, die mit Adapters aus Messing an entsprechenden Messstellen befestigt sind. Idealerweise sollte entlang der Messzelle bis zur Magnetschwebekupplung gar kein Gradient aufgrund der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs Kupfer-Beryllium auftreten. Ein Temperaturgradient im Bereich der Messzelle und des Adapterflansches wird mit Hilfe des Heizdrahtes der inneren Thermostatisierungsstufe und dem Regler LS 331 korrigiert. Im oberen Bereich der Apparatur sollte nach Möglichkeit ein geringer positiver Temperaturgradient herrschen, der durch ein zusätzliches glasgeideisoliertes Heizband KM-HT-BS30 (Fa. Mohr & Co. Laborhandelsgesellschaft mbH, Leimen) im Bereich des Thermostatendeckels eingestellt wird. Außerhalb der thermostatisierten Messzelle bis zur Druckvorgabezelle wird durch ein weiteres Heizband, das um die Rohrleitungen gewickelt ist und manuell geregelt wird, Kondensation von Messfluid durch niedrigere Temperaturen als in der Druckvorgabezelle vermieden. Ein Kupferblock im Bereich der Druckvorgabezelle gewährleistet einen geringen Temperaturgradienten, der leicht positiv sein muss. Unterhalb der Druckvorgabezelle liegt ein starker positiver Temperaturgradient nach oben vor, da sich die Temperatur der Rohrleitungen schnell an die Raumtemperatur angleicht.

3.6 Gesamtanlage

In Abbildung 3.6 ist die kombinierte Viskositäts- und Dichtemessanlage in einer Schnittdarstellung gezeigt. Zentrum der Apparatur mit den Schwingdrahtviskosimetern und dem Senkkörper der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage ist die Messzelle, in deren rechter Außenwand das eingebaute Referenzthermometer zu erkennen ist. Oberhalb der Messzelle zwischen den beiden Flanschen des Messzellenadapters befindet sich der Heizdraht der inneren Thermostatisierungsstufe. Nach oben schließen sich der Lagesensor der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage und die Magnetschwebekupplung an; letztere besitzt einen Permanent- und

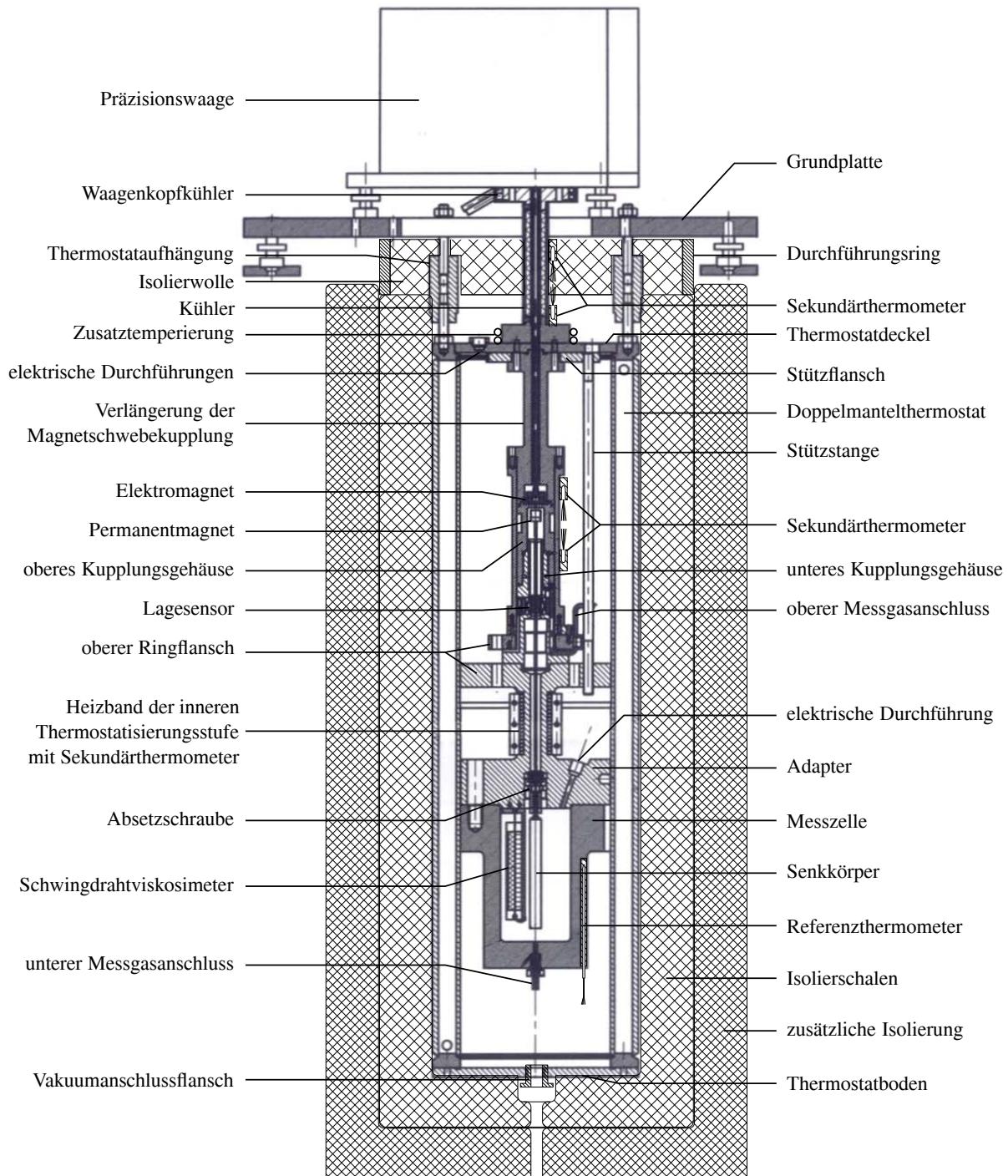


Abbildung 3.6: Schematische Schnittdarstellung der kombinierten Viskositäts- und Dichtemessanlage.

einen Elektromagneten. Zur Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage gehört weiter die oberhalb der Grundplatte angeordnete Präzisionswaage mit dem Waagenkopfkühler. Unter der auf einem Gerüst aus Aluminiumprofilen gelagerten Grundplatte ist Isolierwolle aus Magnesium-Silikat (Isofrax, Fa. Isolierungen Leipzig GmbH, Leipzig) eingebracht, um, wenn in der Messzelle hohe Temperaturen vorliegen, die Waage trotzdem bei Umgebungsbedingungen betreiben zu können. Der Doppelmantelthermostat der äußeren Thermostatisierungsstufe sowie zwei Isolierhalbschalen und eine zusätzliche Isolierung mit Dämmwolle schließen die Apparatur nach außen ab. Die zur Überwachung von Temperaturgradienten entlang der Messapparatur angebrachten Sekundärthermometer sind mit ihren Messingadapters an verschiedenen Stellen zu erkennen.

Die Neuerungen im Vergleich mit der von Seibt *et al.* [23–25] genutzten Viskositäts- und Dichtemessanlage betreffen ein drittes Schwingdrahtviskosimeter mit Hebelvorrichtung anstelle eines bis dahin genutzten Viskosimeters mit Gewicht. Schwingdrahtviskosimeter mit Hebelvorrichtung zeichnen sich durch eine bessere Reproduzierbarkeit der Viskositätsmesswerte aufgrund ihrer geringeren Empfindlichkeit gegenüber Schwingungsüberlagerungen aus. Damit besitzt die Viskositäts- und Dichtemessanlage durch ein drittes nun gleichwertiges Viskosimeter eine größere Sicherheit gegenüber einer Beschädigung eines der drei Schwingdrähte in der Messzelle. In der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage wurde der bisher eingesetzte Senkkörper aus Quarzglas durch einen neuen aus Silizium-Einkristall ersetzt. Der neue Senkkörper ist durch eine besonders ebene Oberfläche charakterisiert, wodurch Ab- und Adsorptionseffekte des Messfluids mit dem Senkkörper nahezu ausgeschlossen werden können. Bei Messungen an Fluiden mit geringer Atom- bzw. Molekülgröße ermöglicht diese Neuerung die Nutzung der experimentell bestimmten Dichtedaten. Dies spielt insbesondere bei der Kalibrierung der Schwingdrahtviskosimeter mittels einer Messung an Helium eine wichtige Rolle.

4 Messungen an Helium, Stickstoff, n-Butan und Isobutan

In vorangegangenen Arbeiten [23–25, 65] wurde bereits über experimentelle Untersuchungen mit einem Schwingdrahtviskosimeter mit integrierter Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage in der Gasphase berichtet. Mit den neuen präzisen Messungen an n-Butan und Isobutan soll das Untersuchungsprogramm für einfache Kohlenwasserstoffe abgerundet werden. Zusammen mit den bisherigen Ergebnissen für Ethan und Propan [65] ist dann die experimentelle Basis verfügbar, um genaue, in sich konsistente und theoretisch gut fundierte Zustandsflächen für die Viskosität dieser Kohlenwasserstoffe zu generieren.

Durch die Kombination des Schwingdrahtviskosimeters mit einer Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage werden für die Auswertung der Viskositätsmessungen sehr genaue Dichthemesswerte für n-Butan und Isobutan bereitgestellt. Diese tragen zugleich zu einer besseren Datenlage bei den $p\rho T$ -Daten für diese industriell und ökologisch wichtigen Fluide bei, was für die Erstellung von thermodynamischen Zustandsgleichungen wichtig ist. Des Weiteren wird der Zuordnungsfehler für die Viskosität vermieden, der bei der Ermittlung der Dichte aus Messwerten von Druck und Temperatur entsteht. Das ist von immenser Bedeutung, da die Dichte bei früheren Viskositätsmessungen meist nicht simultan gemessen wurde.

Die neuen Viskositäts- und Dichthemessungen werden auch im nahe kritischen Bereich durchgeführt, um die kritische Erhöhung der Viskosität für diese einfachen Kohlenwasserstoffe zu bestimmen. Damit sollten Voraussetzungen geschaffen werden, um mit den neuen $\eta\rho pT$ -Datentupeln verbesserte Viskositätszustandsflächen zu generieren, die auch die kritische Erhöhung einschließen.

4.1 Messablauf der Viskositäts- und Dichthemessungen

Vor jeder neuen Isotherme der Viskositäts- und Dichthemessungen wird die Messanlage 24 Stunden im Hochvakuum evakuiert. Zur Bestimmung des Vakuumdekrements Δ_0 wird der entsprechende Schwingdraht nur einmalig angeregt; anschließend werden 10000 Punkte der gedämpften Schwingung detektiert. Vor einer erneuten Anregung des Drahtes werden wenigstens fünf Minuten Pause eingelegt. Zum Abschluss der Vakuummessungen wird die Masse des Senkkörpers bestimmt. Dazu wird die Waage vor Beginn der Wägung kalibriert.

Die Viskositäts- und Dichthemessanlage wird mit den Messfluiden bis zu 90 % des Sättigungsdampfdruckes bei untermkritischen Isothermen oder bis zu 30 MPa bei überkritischen Isothermen gefüllt. Dabei ist bei Stickstoff, n-Butan und Isobutan mit einer Erwärmung aufgrund

des positiven Joule-Thomson-Effektes zu rechnen, bei Helium hingegen mit einer Abkühlung. Daher muss mit der Aufnahme des ersten Messpunktes gewartet werden, bis der Thermostat wieder eine stabile Temperatur eingeregelt hat. Nach der Messwertaufnahme wird durch Ablassen des Gases bzw. Dampfes der nächste Messpunkt eingestellt. Bei hohen Drücken ist mit mindestens anderthalb Stunden Wartezeit bis zur Einstellung stabiler Druck- und Temperaturwerte durch die Thermostatisierung zu rechnen. Zum Ende der Messreihe bei niedrigen Drücken unter 1 MPa kann die Zeitspanne bis auf einige Minuten verkürzt werden. Für Drücke nahe oder unterhalb von Atmosphärendruck wird eine Pumpe an das Auslassventil angeschlossen, um ein Eindringen von Luft zu vermeiden. Verunreinigungen haben gerade bei niedrigen Drücken einen großen Einfluss. Die nach einem Messpunkt neu einzustellenden Drücke werden so gewählt, dass sie bestimmten Dichteschritten entsprechen.

Für einen Viskositätsmesswert werden je Anregungsspannung (6 bis 2 V in 0,5 V-Schritten) und damit für unterschiedliche Anfangsamplituden jeweils 100 Schwingungsläufe angeregt und deren Dämpfung durch Aufnahme von bis zu 3000 Messpunkten bestimmt. Das Dämpfungsverhalten ist proportional zur Dichte des Fluids und somit variieren die Pausen bei der Anregung der einzelnen Schwingungsläufe zwischen 0,3 und 0,7 s und die Anzahl der Messpunkte pro Schwingungslauf zwischen 900 und 3000. Die Werte für Druck und Temperatur werden zu jeder Anregungsspannung gespeichert. Nach der Messwertaufnahme bei der niedrigsten Anregungsspannung werden fünf Wägungen des Senkkörpers im Messpunkt und im Nullpunkt durchgeführt. Letztere Messwerte sind notwendig, um eine Nullpunktverschiebung während der Messungen am Ende korrigieren zu können. Der Dichtemesswert wird aus der durch den Auftrieb im Messfluid verringerten Masse im Messpunkt und der vor der Befüllung im Vakuum bestimmten Senkkörpermasse ermittelt (s. Abschnitt 3.2). Der experimentellen Dichte werden die Werte für Druck und Temperatur zugeordnet, die nach der Dichtemessung bestimmt werden. Der Viskosität wird das gleiche p, T -Paar zugeordnet, wobei auf eine Temperaturstabilität von ≤ 2 mK für die Zeitdauer der Aufnahme des gesamten Messpunktes geachtet werden muss.

4.2 Auswertung der Messdaten

4.2.1 Temperaturkorrektur

Trotz einer sehr guten Thermostatisierung der Messapparatur ist es nicht möglich, jeden Messpunkt bei der nominellen Temperatur der Isothermen aufzunehmen. Daraus resultiert die Notwendigkeit, eine Temperaturkorrektur der Viskositätswerte auf diese Temperatur im mK-Bereich vorzunehmen.

Sind viele Isothermen für ein Gas aufgenommen worden, besteht mit dem bei Seibt [23, 24] angegebenen Doppelpolynomansatz $\eta(\tau, \delta)$ die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität aus den eigenen Messungen zu ermitteln:

$$\eta(\tau, \delta) = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n \eta_{ij} \tau^i \delta^j \quad (4.1)$$

mit

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_{c, \text{Gas}}} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{T_{c, \text{Gas}}}{T}. \quad (4.2)$$

Die in den Gleichungen 4.2 verwendeten kritischen Konstanten $\rho_{c, \text{Gas}}$ und $T_{c, \text{Gas}}$ sind für die in dieser Arbeit untersuchten Gase Tabelle 4.1 zu entnehmen. Eine Wichtung der Viskositätsdaten im multiplen linearen Regressionsverfahren erfolgt über den Faktor $(100/\eta)^2$. Für die Ermittlung der Viskosität bei der nominellen Temperatur T_{nom} und der jeweiligen Dichte ρ mit der Korrekturgleichung 4.3 sind Gleichung 4.1 nach τ zu differenzieren sowie τ und δ zu entreduzieren, um den Differenzialquotienten $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ zu erhalten.

$$\eta(T_{\text{nom}}, \rho) = \eta(T_{\text{exp}}, \rho) + \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_\rho (T_{\text{nom}} - T_{\text{exp}}). \quad (4.3)$$

Bei nur wenigen experimentell untersuchten Isothermen sind Werte für $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ bei einem bestimmten Dichtewert (z. B. im Limit von Nulldichte) dem Schrifttum zu entnehmen.

4.2.2 Dichteentwicklung des Viskositätskoeffizienten

Die Dichteentwicklung des Viskositätskoeffizienten wird, auch unter theoretischen Aspekten, ausführlich in den Abschnitten 6.1 und 6.3 diskutiert. Daher genügt es hier, nur die für die unmittelbare Auswertung der Messungen erforderlichen Beziehungen anzugeben.

Die temperaturkorrigierten Viskositätsdaten können mit einer Potenzreihe als Funktion der Dichte wiedergegeben werden. Um die Viskositätsdaten der verschiedenen Isothermen innerhalb $\leq \pm 0,1\%$ zu beschreiben, können Terme bis zur neunten Potenz erforderlich sein:

$$\eta(T_{\text{nom}}, \rho) = \sum_{j=0}^n \eta_j(T_{\text{nom}}) \rho^j. \quad (4.4)$$

Mit der Reduzierung von nomineller Temperatur T_{nom} und Dichte ρ durch die kritischen Parameter des jeweiligen Fluids (s. Tabelle 4.1) zu τ_{nom} und δ resultiert für die Auswertung der

Tabelle 4.1: Kritische Größen der in dieser Arbeit untersuchten Fluide sowie von Ethan und Propan.

Fluid	Referenz	$\frac{p_c}{\text{MPa}}$	$\frac{T_c}{\text{K}}$	$\frac{\rho_c}{\text{kg m}^{-3}}$	$\frac{M}{\text{kg kmol}^{-1}}$
Helium	[41]	0,22761	5,1953	69,5803	4,002602
Stickstoff	[66]	3,3958	126,192	313,300	28,01348
Ethan	[67]	4,8722	305,322	206,18	30,06904
Propan	[68]	4,2512	369,89	220,478	44,09562
n-Butan	[69]	3,796	425,125	228,0	58,12220
Isobutan	[69]	3,629	407,81	225,5	58,12220

einzelnen Isothermen eine Korrelation der Viskositätswerte in Abhängigkeit von der reduzierten Dichte δ .

$$\eta(\tau_{\text{nom}}, \delta) = \sum_{j=0}^n \eta_j(\tau_{\text{nom}}) \delta^j. \quad (4.5)$$

Die Wichtung der Daten im Rahmen der multiplen linearen Regression wird dabei, analog zur in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Temperaturkorrektur, mit dem Faktor $(100/\eta)^2$ vorgenommen. Die Güte der Anpassung sowie die Auswahl des geeigneten Polynomgrades werden über die gewichtete Standardabweichung σ beurteilt.

Für die Berücksichtigung des Gleiteffektes (s. Abschnitt 2.2.3) bei Schwingdrahtviskosimetern existiert aufgrund der komplizierten Messtheorie keine quantitative Korrektur (s. Seibt [23, 24]). Die vom Gleiteffekt beeinflussten Daten werden nicht mit in die Auswertung einbezogen und sind in den Wertetabellen des Anhangs A gekennzeichnet.

4.3 Helium

Es ist darauf hinzuweisen, dass nach den Messungen an n-Butan neue Drähte in die Schwingdrahtviskosimeter eingebaut und mit diesen dann die Messungen an Isobutan durchgeführt wurden. Für die Messreihen an n-Butan wurde ein Schwingdraht verwendet, der als 'Draht 1' von Seibt [23, 24] genutzt wurde. Eine von Seibt für 'Draht 1' im Rahmen der Auswertung seiner Messreihe an Helium bei 293,15 K ungenau durchgeführte Korrektur (s. Tabelle D.1 in Referenz 24) wurde für diese Arbeit neu bewertet. Damit verbunden war eine Rekalibrierung des Drahtes, die schließlich zu einer geringfügigen Verbesserung der Viskositätswerte dieser Messreihe führte (s. Tabelle A.1). Um den für die Auswertung der Messungen an n-Butan im Vergleich zu Seibt geänderten Drahtradius zu charakterisieren, wird dieser Schwingdraht im Folgenden mit 'Draht 1n' bezeichnet¹.

Das Schwingdrahtviskosimeter ist ein relatives Messinstrument und bedarf einer Kalibrierung. Hierfür ist eine Messreihe an Helium bei Raumtemperatur nötig, um iterativ mit einem hoch genauen *ab-initio*-berechneten Viskositätswert im Limit von Nulldichte [35] den Radius des Schwingdrahtes zu bestimmen. Der dabei erhaltene Wert wird dann bei der Auswertung der weiteren Messungen eingesetzt. Im Prinzip kann eine solche Messreihe auf wenige Messpunkte bei kleinen Dichten beschränkt werden, wobei die Resultate auf das Limit von Nulldichte zu extrapolieren sind. Es ist allerdings sinnvoll, die Messreihe im gesamten für die Messanlage ausgelegten Druckbereich durchzuführen, um deren Funktionsfähigkeit zu prüfen. Zum Test der gesamten Messanlage wurden simultan Dichte- und Viskositätsmessungen bei 293,15 K an Helium durchgeführt. Bei den Messungen wurde wie immer mit dem höchsten Druck, 30,2 MPa (für die Messreihe von Seibt [23, 24]) bzw. 25,3 MPa, begonnen. Die weiteren Messpunkte wurden bei sukzessive abnehmenden Drücken aufgenommen. Für jeden Messpunkt wurden, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, Dekrement und Frequenz der gedämpften Schwingung mit jedem der drei Schwingdrähte, d. h. mit allen drei Viskosimetern,

¹ Bei den Drähten 1 bis 3, die für die Messungen an Isobutan eingesetzt wurden, wird auf den Zusatz 'i' verzichtet.

ermittelt. Jeweils im Anschluss an die Messungen mit einem Schwingdraht wurden Wägungen mit dem Senkkörper zur Bestimmung der Dichte durchgeführt. Parallel dazu wurden Druck und Temperatur gemessen.

Für die Messungen an Helium wurde von Seibt [23, 24] eine Probe der Firma Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf, deren Reinheit mit einem Molenbruch $x_{\text{He}} \geq 0,99996$ (Helium 4.6) charakterisiert war (s. S. 58 in Referenz 24), benutzt. In dieser Arbeit wurde eine Probe der Firma Linde AG, Gases Division Germany, Pullach, deren Reinheit mit einem Molenbruch $x_{\text{He}} \geq 0,99999$ (Helium 5.0) zertifiziert ist, verwendet. Die Verunreinigungen dieser Probe bestehen nach Angaben der Linde AG in: $x_{\text{N}_2} \leq 3 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{O}_2} \leq 2 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 3 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{C}_n\text{H}_m} \leq 0,2 \cdot 10^{-6}$. Die Informationen zu den Messpunkten der Isotherme 293,15 K sind für die mit Draht 1n von Seibt durchgeführte und hier neu ausgewertete Messreihe sowie für die mit den drei neuen Schwingdrähten in dieser Arbeit aufgenommenen Messreihen im Anhang A.1 (Tabellen A.1 bis A.4) aufgeführt.

4.3.1 Ergebnisse der Dichtemessungen an Helium

Für die Dichtemessungen an Helium wurde ein neuer Senkkörper aus Silizium-Einkristall anstelle des zuvor genutzten Quarzglas-Senkkörpers in die kombinierte Viskositäts- und Dichtemessanlage eingebaut. Die Abbildung 4.1 zeigt den Vergleich der experimentellen Dichten dieser Arbeit, gemessen mit dem Silizium-Einkristall-Senkkörper, zur Zustandsgleichung von Ortiz Vega [41, 42], zu den experimentellen Daten von Evers *et al.* [7] und McLinden und Lösch-Will [43] sowie zu den mit dem Quarzglas-Senkkörper erhaltenen Werten (s. Tabelle A.1). Die neue Zustandsgleichung von Ortiz Vega ist für Temperaturen von der Lambda-Kurve² ($T_{\lambda,4\text{He}}^k = 2,172$ K) bis 1500 K und für Drücke bis zu 2000 MPa gültig. Die Unsicherheit in der Berechnung der Dichte wird von Ortiz Vega bei Temperaturen über 200 K für Drücke bis 80 MPa mit 0,02 % abgeschätzt. Die in der aktuellen Version 9.1 der NIST-Referenzdatenbank REFPROP [70] (in der bereits die Algorithmen der neuen Gleichung enthalten sind) angegebenen geringfügig höheren Unsicherheiten von 0,03 % für diesen Bereich bei einer Begrenzung im Druck auf 20 MPa bzw. von 0,5 % für höhere Drücke basieren auf einem früheren Stand der Arbeiten von Ortiz Vega und werden in der nächsten Version von REFPROP mit den Angaben aus Referenz 41 ersetzt [71]. Ein Vergleich der neuen Referenzzustandsgleichung mit der bisherigen, seit fast 25 Jahren genutzten Zustandsgleichung von McCarty und Arp [72] für Dichten im Bereich der experimentellen Daten dieser Arbeit ergibt Unterschiede von $\pm 0,09$ %.

Abbildung 4.1 zeigt, dass die mit dem Quarzglas-Senkkörper gemessenen Dichten systematisch um etwa $-0,5$ % von den mit der Zustandsgleichung von Ortiz Vega [41] berechneten Werten abweichen und zudem durch Sprünge im Verlauf der Messreihe charakterisiert

² Das Helium-Isotop ^4He besitzt keinen Tripelpunkt. Dafür verbindet die sogenannte Lambda-Kurve die Gasphase von $p_{\lambda,4\text{He}}^k = 0,00504$ MPa und $T_{\lambda,4\text{He}}^k = 2,172$ K mit der festen Phase bei $p_{\lambda,4\text{He}}^g = 3,013$ MPa und $T_{\lambda,4\text{He}}^g = 1,7633$ K. Die Lambda-Kurve trennt die flüssige Phase Helium I und die superfluide flüssige Phase Helium II (s. Referenz 41).

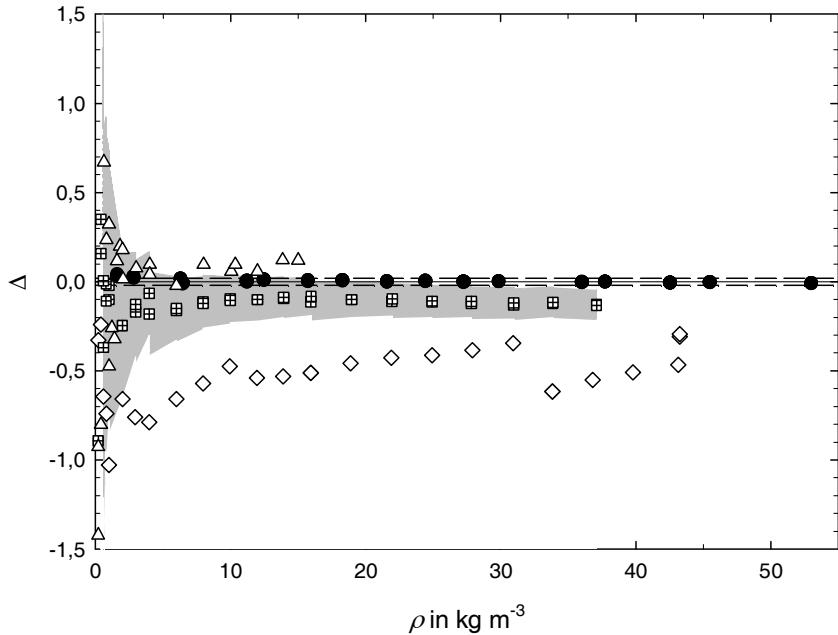


Abbildung 4.1: Vergleich von experimentellen Dichtedaten für Helium bei 293,15 K mit Werten, die nach der Zustandsgleichung von Ortiz Vega [41] mit REFPROP 9.1 [70] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. Δ , Evers *et al.* [7], Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage; ●, McLinden und Lösch-Will [43], Zwei-Senkkörper-Dichtemessanlage; ◇, Seibt [23, 24] (Tabelle D.1 in Referenz 24 und Tabelle A.1), Quarzglas-Senkkörper; ■, diese Arbeit (Tabelle A.2), Silizium-Senkkörper. — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Ortiz Vega. Die schattierte Fläche stellt die experimentelle Unsicherheit der Messungen dieser Arbeit dar.

sind. Die negativen Abweichungen verdeutlichen, dass vom Quarzglas-Senkkörper Heliummoleküle absorbiert wurden, wodurch seine Masse größer und damit die Differenz zur Masse im Vakuum kleiner wurde. Daraus resultierte ein zu kleiner Wert für die experimentelle Dichte. Die Sprünge innerhalb der Messreihe hängen mit den Messpausen über Nacht zusammen. Zum Ende der Pausen wurde das Absorptions-Desorptions-Gleichgewicht von Helium in Quarzglas angenähert, sodass zu Beginn des Messprogramms am Tag der jeweils beste Messwert erreicht wurde. Tagsüber waren die Zeiten zwischen den einzelnen Messpunkten zu kurz, um das Gleichgewicht annähernd zu erreichen. Von Messpunkt zu Messpunkt und daher mit abnehmender Dichte vergrößerten sich die Abweichungen der gemessenen Dichten von den Werten gemäß der Zustandsgleichung von Ortiz Vega. Während des Evakuierens nach den Messungen wurde außerdem eine stetige Verringerung der Senkkörpermasse beobachtet, was sich mit der Desorption von Heliummolekülen aus dem Quarzglas-Senkkörper erklären lässt.

Die in Abbildung 4.1 dargestellten, mit dem Silizium-Einkristall-Senkkörper erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit weichen um $-0,1\%$ von den hoch genauen Daten von McLinden und Lösch-Will [43] und um den gleichen Betrag von den mit der Zustandsgleichung berechneten Werten ab. Die experimentellen Daten und ihre Abweichungen von der Zustandsgleichung sind auch nicht durch Sprünge in der Messreihe charakterisiert, sodass Absorption im Senkkörper nahezu ausgeschlossen werden kann. Mit dem Silizium-Einkristall-Senkkörper wurde

die Dichtemessung an Helium deutlich verbessert. Die experimentellen Werte von Evers *et al.* [7] weichen von den Daten von McLinden und Lösch-Will auch um etwa 0,1 % ab, fallen aber zu hoch aus.

4.3.2 Kalibrierung der Viskosimeter

In dem bereits von Seibt [23, 24] beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Radius der Schwingdrähte wird ein hoch genauer theoretisch berechneter Viskositätswert im Limit von Nulldichte η_0 für Helium bei Raumtemperatur genutzt. Bich *et al.* [35] berechneten, ausgehend von einer *ab-initio*-berechneten Potenzialenergiekurve für das Helium-Atompaar unter Verwendung der kinetischen Theorie für einatomige Gase, die Transporteigenschaften von ${}^4\text{He}$ für das Limit von Nulldichte als Funktion der Temperatur zwischen 1 K und 10000 K. Die Unsicherheit aller Viskositätswerte einschließlich dem Viskositätswert bei Raumtemperatur, $\eta_{0,{}^4\text{He}}(293,15 \text{ K}) = 19,600 \mu\text{Pa s}$, beträgt nur 0,02 %.

Da Messungen im Limit von Nulldichte unmöglich sind, ist eine Messreihe bei kleinen Dichten durchzuführen. Für die Auswertung der Messungen wird ein Startwert für den Drahtradius vorgegeben. Die mit diesem erhaltenen Ergebnisse der Messreihe sind auf das Limit von Nulldichte zu extrapolieren, wozu eine Potenzreihe in der reduzierten Dichte gemäß Gleichung 4.5 verwendet wird. Bei der Anpassung der Gleichung 4.5 an die experimentellen Daten ist die Bedingung zu erfüllen, dass η_0 dem angegebenen theoretischen Wert entspricht. Des Weiteren ist zu beachten, dass nicht nur die erste, sondern auch höhere Potenzen in der Dichtereihe erforderlich sein können und dass die Dichteabhängigkeit durch den Gleiteffekt (s. Abschnitt 2.2.3), der mit abnehmender Dichte den Viskositätswert erniedrigt, überlagert sein kann. Letzteres bedeutet, dass Werte bei den kleinsten Dichten sukzessive bei der Anpassung auszuschließen sind. Wird bei der Anpassung nicht der erwartete theoretische Wert für η_0 erhalten, ist der Drahtradius für die Auswertung der Messungen iterativ zu verändern, bis eine angemessene Wiedergabe der Dichteabhängigkeit einschließlich des geforderten Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 resultiert. Als Gütekriterium wird die gewichtete Standardabweichung σ verwendet. In Abbildung 4.2 ist ihre Änderung mit dem Wert für die maximale Dichte der in die Anpassung mit Gleichung 4.5 eingeschlossenen Viskositätswerte für die mit Draht 1 durchgeführten Messungen an Helium bei 293,15 K dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, dass bereits eine quadratische Potenz der reduzierten Dichte δ in Gleichung 4.5 eine ausreichend genaue Beschreibung der Dichteabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten liefert.

Bei der Auswertung der Viskositätsmessungen einschließlich der Kalibrierung der Viskosimeter wurden sowohl die aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur mit der Zustandsgleichung nach Ortiz Vega [41] berechneten als auch die mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage bestimmten experimentellen Dichten eingesetzt. Allein für die Kalibrierung des Schwingdrahtviskosimeters mit Draht 1n wurde auf die Auswertung mit den experimentellen Dichten verzichtet, da diese unter Einsatz des Quarzglas-Senkkörpers bestimmt wurden und durch Absorption von Heliummolekülen beeinflusst sind (s. Abschnitt 4.3.1 und Abbildung

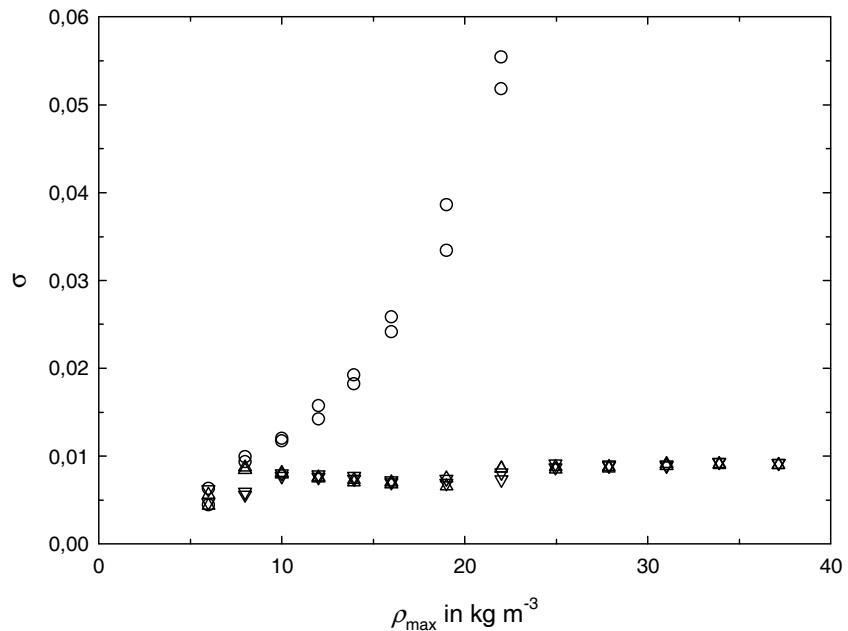


Abbildung 4.2: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten von Helium bei 293,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1, Tabelle A.2). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$).

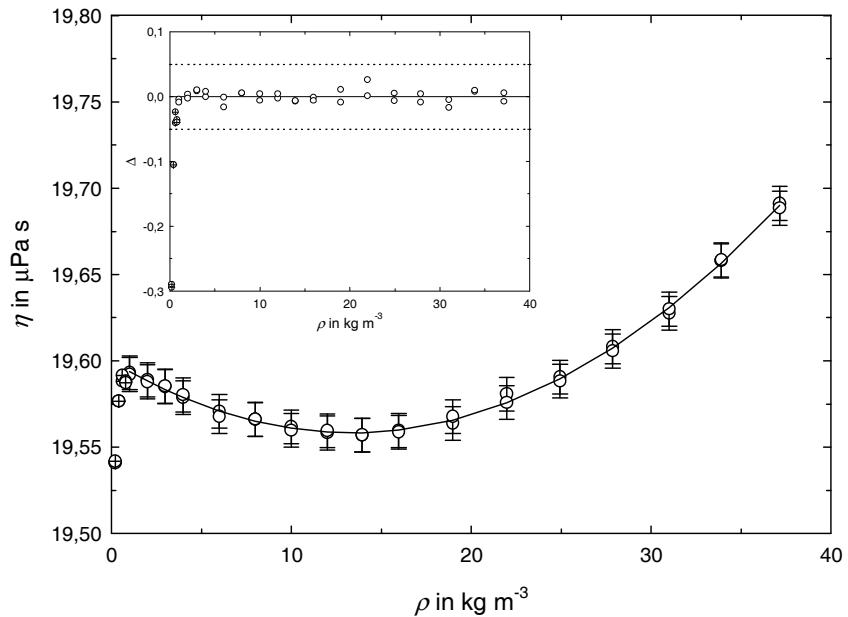


Abbildung 4.3: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Helium bei 293,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). \circ , Messpunkte Draht 1 (Tabelle A.2); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, Polynom 2. Grades. Fehlerbalken: $\pm 0,05 \%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

4.1). In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse für die Kalibrierung der vier Schwingdrähte sowie die Parameter der Ausgleichsfunktion gemäß Gleichung 4.5 sowohl für die berechneten als auch für die experimentellen Dichten (Ausnahme: Draht 1n) dokumentiert.

4.3.3 Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Helium

Die Ergebnisse für den Viskositätskoeffizienten von Helium bei 293,15 K, die in den Tabellen A.1 bis A.4 im Anhang A.1 aufgelistet sind, wurden mit den aus den Messwerten für Druck und Temperatur nach der Zustandsgleichung von Ortiz Vega [41] berechneten Dichtewerten erhalten. In Abbildung 4.3 sind für die Messreihe mit Schwingdraht 1 die experimentellen Viskositätsdaten einschließlich der Abweichungen von einem Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5) in Abhängigkeit von der Dichte dargestellt. Die durch den Gleiteffekt beeinflussten Daten sind besonders gekennzeichnet und wurden nicht bei der Anpassung der Ausgleichsfunktion berücksichtigt. Das kleine Diagramm in der Abbildung verdeutlicht, dass die Abweichungen der in den Ausgleich mit dem Polynom 2. Grades eingeschlossenen Daten nicht $\pm 0,05\%$ übersteigen. Analoge Darstellungen für die Messreihen mit Draht 1n (korrigierte Messungen von Seibt [23, 24]) sowie mit den Schwingdrähten 2 und 3 sind im Anhang (s. Abschnitt A.5) enthalten.

Die Abbildung 4.3 verdeutlicht, dass die Anfangsdichteabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten von Helium bei 293,15 K negativ ist. Das zeigt sich auch im negativen Wert des Koeffizienten η_1 in Tabelle 4.2. Dabei sind die Unterschiede zwischen den Werten für η_1 , die mit den aus der Zustandsgleichung berechneten Dichten bzw. die mit den experimentell bestimmten Dichten resultieren, gering. In Tabelle 4.3 werden die η_1 -Werte dieser Arbeit noch mit theoretischen und experimentellen Ergebnissen des Schrifttums für 293,15 K

Tabelle 4.2: Durch Kalibrierung bestimmte Drahtradien R_{kal} für die Schwingdrahtviskosimeter und Koeffizienten der Gleichung 4.5 für die Viskositätsmessungen an Helium bei 293,15 K (Tabellen A.1 bis A.4).

Draht	R_{kal} μm	ρ_{max} kg m ⁻³	$\eta_0 \pm \text{s.d.} \eta_0$ μPa s	$\eta_1 \pm \text{s.d.} \eta_1$ μPa s	$\eta_2 \pm \text{s.d.} \eta_2$ μPa s	σ (gewichtet)
1n ^a	12,9443	43,38	$19,600 \pm 0,003$	$-0,186 \pm 0,021$	$0,905 \pm 0,031$	0,011
1 ^b	12,9669	37,14	$19,600 \pm 0,001$	$-0,451 \pm 0,007$	$1,226 \pm 0,014$	0,009
2 ^b	12,9533	37,14	$19,600 \pm 0,001$	$-0,361 \pm 0,012$	$1,166 \pm 0,023$	0,014
3 ^b	12,9646	37,04	$19,600 \pm 0,001$	$-0,449 \pm 0,012$	$1,226 \pm 0,022$	0,014
1 ^c	12,9644	37,09	$19,600 \pm 0,001$	$-0,459 \pm 0,012$	$1,256 \pm 0,023$	0,014
2 ^c	12,9505	37,09	$19,600 \pm 0,001$	$-0,378 \pm 0,011$	$1,211 \pm 0,020$	0,012
3 ^c	12,9613	37,00	$19,600 \pm 0,002$	$-0,477 \pm 0,017$	$1,286 \pm 0,034$	0,021

^a Kalibrierung für die Messungen an n-Butan

^b Kalibrierung für die Messungen an Isobutan

^c berechnet mit den experimentell bestimmten Dichten

bzw. 298,15 K verglichen. Die Resultate dieser Arbeit stimmen sehr gut mit dem Wert gemäß der Rainwater-Friend-Theorie [73–75] für die Anfangsdichteabhängigkeit der Transporteigenschaften überein. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Kestin und Leidenfrost [8], Flynn *et al.* [76], Gracki *et al.* [77] sowie Kestin *et al.* [78], aber auch mit den früher von Seibt [23, 24] mit der gleichen Messanlage bestimmten Werten ist ebenfalls sehr gut. Eine Ausnahme bildet der von Evers *et al.* [7] aus ihren Messungen mit einem Rotationsviskosimeter erhaltene, geringfügig positive Wert für den Koeffizienten η_1 .

Der weitere Vergleich der experimentellen Resultate dieser Arbeit mit Daten des Schrifttums wird auf die mit Draht 1 (s. Tabelle A.2) erhaltenen Werte beschränkt. Dabei werden die mit dem Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5) ausgeglichenen Viskositätswerte verwendet. In Abbildung 4.4 werden die Resultate dieser Arbeit mit berechneten Werten für die Viskositätszustandsflächen von Bammert und Klein [79] sowie von Arp *et al.* [80] verglichen. Mit steigender Dichte vergrößern sich die Abweichungen der für die Zustandsflächen berechneten Werte und erreichen +2,85 % für Referenz 79 bzw. +3,77 % für Referenz 80, jeweils bei der höchsten Dichte dieser Arbeit. Eine verlässlichere Einschätzung der eigenen Daten wird daher von einem direkten Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur erwartet.

Tabelle 4.3: Vergleich des Koeffizienten η_1 (resultierend aus Gleichung 4.5 für $n = 2$) für die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität von Helium zu theoretischen und experimentellen Werten des Schrifttums bei 293,15 K und 298,15 K.

Autoren	Dichte	Jahr	Referenzen	η_1 in μPas
Rainwater und Friend		1987	[73–75]	-0,333
Kestin und Leidenfrost	$\rho_{\text{ber}}^{\text{a}}$	1959	[8]	-0,395
Flynn <i>et al.</i> (298,15 K)	ρ_{ber}	1963	[76]	-0,534
Gracki <i>et al.</i> (298,15 K)	ρ_{ber}	1969	[77]	-0,286
Kestin <i>et al.</i> (298,15 K)	ρ_{ber}	1971	[78]	-0,741
Evers <i>et al.</i>	$\rho_{\text{exp}}^{\text{b}}$	2002	[7]	0,020
Seibt, Draht 1	ρ_{ber}	2007	[23, 24]	-0,236
Seibt, Draht 2	ρ_{ber}	2007	[23, 24]	-0,368
Seibt, Draht 3 ^c	ρ_{ber}	2007	[23, 24]	-0,375
Seibt, Draht 1n, korrigiert	ρ_{ber}	2013	Tabelle 4.2	-0,186
Diese Arbeit, Draht 1	ρ_{ber}	2013	Tabelle 4.2	-0,451
	ρ_{exp}	2013	Tabelle 4.2	-0,459
Diese Arbeit, Draht 2	ρ_{ber}	2013	Tabelle 4.2	-0,361
	ρ_{exp}	2013	Tabelle 4.2	-0,378
Diese Arbeit, Draht 3	ρ_{ber}	2013	Tabelle 4.2	-0,449
	ρ_{exp}	2013	Tabelle 4.2	-0,477

^a Dichte mit einer Zustandsgleichung aus Werten für Druck und Temperatur berechnet

^b Dichte experimentell bestimmt

^c Schwingdraht mit frei hängendem Gewicht; alle anderen Schwingdrähte mit Hebelvorrichtung

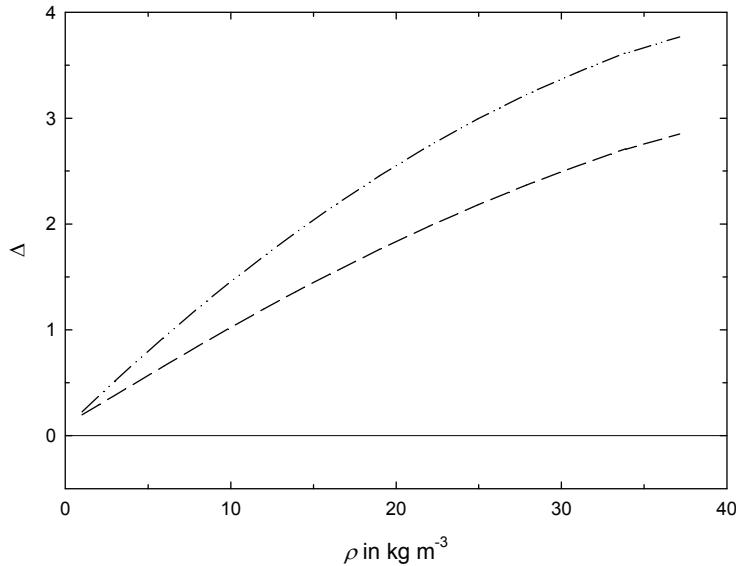


Abbildung 4.4: Vergleich der für die Viskositätszustandsflächen von Bammert und Klein [79] sowie Arp *et al.* [80] berechneten Werte für Helium bei 293,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit den Resultaten dieser Arbeit (Messwerte Draht 1, Tabelle A.2), korreliert mit einem Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). Korrelationen: — —, Bammert und Klein [79]; - · - ·, Arp *et al.* [80]. $\Delta = 100(\eta_{\text{kor}} - \eta_{\text{kor, Gl. 4.5}})/\eta_{\text{kor, Gl. 4.5}}$.

Dieser Vergleich mit experimentellen Daten des Schrifttums ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Dazu musste ein Teil der Daten [76–78] von 298,15 K auf die Messtemperatur dieser Arbeit (293,15 K) umgerechnet werden. Dafür wurde der Temperaturkoeffizient $(\partial \eta / \partial T)_{\rho=0} = 0,046 \mu\text{Pa s K}^{-1}$, der der Arbeit von Vogel [10] zu entnehmen ist, verwendet. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass die Kalibrierung der Schwingdrahtviskosimeter mit dem theoretischen, *ab-initio*-berechneten Viskositätswert von Bich *et al.*, die auch die Daten von Seibt *et al.* [23–25] betrifft, zu einer Erniedrigung der resultierenden Viskositätswerte um 0,2 % führt. In der Folge liegen die Viskositätsdaten von Kestin und Leidenfrost [8] sowie Kestin *et al.* [78] um 0,1 % bis 0,3 % höher als die mit den Schwingdrahtviskosimetern gemessenen Werte. Das trifft nicht nur für kleine Dichten, sondern für den gesamten Dichtebereich der Messungen von Kestin und Leidenfrost sowie Kestin *et al.* zu, d. h. die Resultate aller dieser Messungen sind innerhalb $\pm 0,1$ % durch die gleiche Dichteabhängigkeit charakterisiert. Das trifft mit Einschränkungen, die die Ergebnisse von Gracki *et al.* [77] bei Dichten $\rho < 10 \text{ kg m}^{-3}$ betreffen, auch auf die absoluten Messungen mit Kapillarviskosimetern von Flynn *et al.* [76] und Gracki *et al.* zu. Demgegenüber zeigen die Daten von Evers *et al.* [7] im Bereich niedriger Dichten bis 10 kg m^{-3} eine deutlich andere Dichteabhängigkeit. Diesem Verhalten entspricht der geringfügig positive Wert für den Koeffizienten η_1 , auf den bereits im Zusammenhang mit Tabelle 4.3 hingewiesen wurde.

Abbildung 4.5 zeigt weiter, dass mit den Messungen von Seibt *et al.* [23–25] und denen dieser Arbeit der untersuchte Dichtebereich deutlich erweitert wurde und dass die Ergebnisse mit den verschiedenen Schwingdrahtviskosimetern innerhalb $\pm 0,1$ % übereinstimmen. Die Resultate sollten daher bei der Generierung einer neuen Viskositätszustandsfläche für Helium als primäre Daten genutzt werden.

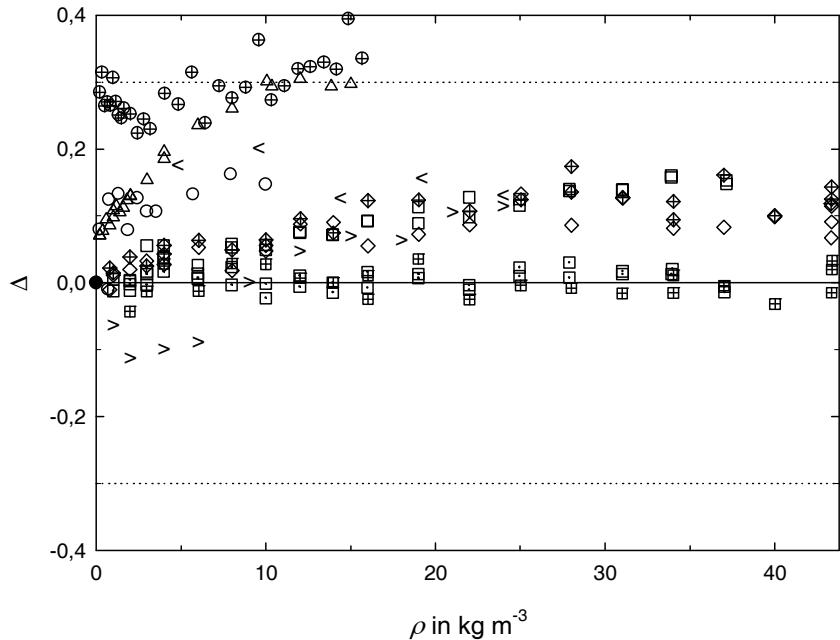


Abbildung 4.5: Vergleich von experimentellen Viskositätsdaten für Helium bei 293,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit den Resultaten dieser Arbeit (Messwerte Draht 1, Tabelle A.2), korreliert mit einem Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor, Gl. 4.5}})/\eta_{\text{kor, Gl. 4.5}}$. \square , Draht 2 (Tabelle A.3); \square , Draht 3 (Tabelle A.4); \blacksquare , Draht 1n, Seibt [23, 24], korrigiert (Tabelle A.1); \diamond , Seibt *et al.* (Tabelle 1 in Referenz 25, Schwingdraht mit frei hängendem Gewicht); \diamondsuit , Seibt *et al.* (Tabelle 2 in Referenz 25); \circ , Kestin und Leidenfrost [8]; $<$, Flynn *et al.* [76], 298,15 K (korrigiert auf 293,15 K); $>$, Gracki *et al.* [77], 298,15 K (korrigiert auf 293,15 K); \oplus , Kestin *et al.* [78], 298,15 K (korrigiert auf 293,15 K); \triangle , Evers *et al.* [7]. \bullet , theoretischer, *ab-initio*-berechneter Wert von Bich *et al.* [35] (verwendet zur Kalibrierung der Viskosimeter dieser Arbeit und der von Seibt *et al.* [25]). \dots , experimentelle Unsicherheit der Messungen dieser Arbeit.

4.4 Stickstoff

Die quasi-simultanen Dichte- und Viskositätsmessungen an Stickstoff wurden an einer Probe der Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf, durchgeführt. Die Reinheit der Probe ist mit einem Molenbruch $x_{\text{N}_2} \geq 0,99999$ (Stickstoff 5.0) zertifiziert (Verunreinigungen nach Angaben der Air Liquide GmbH: $x_{\text{Ar}} \leq 5 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{O}_2} \leq 2 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 3 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{C}_n\text{H}_m} \leq 0,2 \cdot 10^{-6}$).

Zum weiteren Test der Messanlage wurden zwei überkritische Isothermen bei 293,15 K mit Drücken bis zu 10,7 MPa und bei 423,15 K bis zu 30,0 MPa untersucht, wobei stets mit dem höchsten Druck begonnen und danach schrittweise der Druck zwischen den Messpunkten verringert wurde. Im Messpunkt wurden Dekrement und Frequenz der gedämpften Schwingung (s. Abschnitt 4.1) mit einem Schwingdraht bestimmt und im Anschluss die Dichte durch Wägungen mit einem Silizium-Senkkörper in der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage ermittelt. Im Gegensatz zu Helium, wo die Wahl des Senkkörpermaterials eine entscheidende Rolle spielt (s. Abschnitt 4.3.1), ist bei Messungen an Stickstoff die Absorption von Molekülen im Senkkörper aufgrund der Molekülgröße von geringerer Bedeutung. Die mit Draht 1 (293,15 K)

bzw. Draht 2 (423,15 K) aufgenommenen Messpunkte sind im Anhang A.2 (Tabellen A.5 und A.6) dieser Arbeit aufgeführt.

Analog zu Helium wurden bei der Auswertung der Viskositätsmessungen an Stickstoff nicht die experimentell bestimmten Dichten, sondern mit der Zustandsgleichung von Span *et al.* [66] aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur berechnete Werte eingesetzt. Dieses Vorgehen verringert vor allem die Streuung der Viskositätsdaten bei kleinen Dichten unterhalb 10 kg m^{-3} , da in diesem Bereich die Unsicherheit der Dichtemessung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage zunimmt. Des Weiteren liegt mit der Korrelation von Span *et al.* eine Referenzzustandsgleichung vor, d. h., die mit der Gleichung für verschiedene Zustandsbereiche berechneten Werte sind zueinander konsistent, wodurch der Einfluss der Dichte (Fehlerfortpflanzungsfaktor 0,5) bei der Auswertung der Viskositätsmessung insgesamt gering bleibt.

4.4.1 Ergebnisse der Dichtemessungen an Stickstoff

In Abbildung 4.6 werden die in dieser Arbeit bestimmten Dichtedaten sowie experimentelle Ergebnisse aus dem Schrifttum mit Werten verglichen, die mit der Referenzzustandsgleichung von Span *et al.* [66] aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur berechnet wurden. Die Zustandsgleichung von Span *et al.* ist durch eine Unsicherheit von 0,02 % im Temperatur- und Druckbereich der Messungen dieser Arbeit charakterisiert. Die bei 293,15 K gemessenen Daten dieser Arbeit stimmen innerhalb $\pm 0,012 \%$ für $\rho > 10 \text{ kg m}^{-3}$ mit den Werten überein, die mit der Zustandsgleichung von Span *et al.* berechnet wurden. Für die Isotherme 423,15 K ergeben sich Abweichungen im Bereich $-(0,025 \text{ bis } 0,04) \%$. Unterhalb von 10 kg m^{-3} steigt die Unsicherheit der Dichtemessung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage stark an, so dass die Streuung der Abweichungen für die Daten dieser Arbeit als auch für die von Seibt *et al.* [25] größer wird. Die Abweichungen der Daten von Seibt *et al.*, die mit einem Quarzglas-Senkkörper gemessen wurden, von den Werten der Zustandsgleichung betragen für beide Isothermen oberhalb 10 kg m^{-3} $\pm 0,020 \%$ bzw. $\pm 0,027 \%$. Diese geringen Abweichungen zeigen, dass die Absorption von Stickstoffmolekülen im Quarzglas-Senkkörper der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage vernachlässigbar ist, und bestätigen damit die Aussagen von Seibt [23, 24]. Evers *et al.* [7] verwendeten ebenfalls eine Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage. Ihre Daten weichen, mit Ausnahme eines Ausreißers für 293,15 K bei 300 kg m^{-3} , nicht mehr als $\pm 0,023 \%$ von den mit der Zustandsgleichung berechneten Werten für die beiden Isothermen 293,15 K und 423,15 K ab. Die in der gleichen Arbeitsgruppe ebenfalls mit einer Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage ermittelten Werte von El Hawary [81] stimmen für die Isotherme 293,15 K mit Ausnahme zweier Messpunkte ($23,1 \text{ kg m}^{-3}$ und 195 kg m^{-3}) innerhalb der Unsicherheit von 0,02 % mit der Zustandsgleichung von Span *et al.* überein. Die Abweichungen für die Isotherme 423,15 K betragen für Dichten $\rho < 50 \text{ kg m}^{-3}$ bis zu $-0,056 \%$ und übersteigen für größere Dichten nicht $\pm 0,024 \%$. McLinden und Lösch-Will [43] lieferten mit der von ihnen eingesetzten Zwei-Senkkörper-Dichtemessanlage Referenzdaten für Stickstoff, die die Dichtewerte, die mit der Referenzzustandsgleichung von Span *et al.* berechnet werden, deutlich innerhalb $\pm 0,01 \%$ bestätigen.

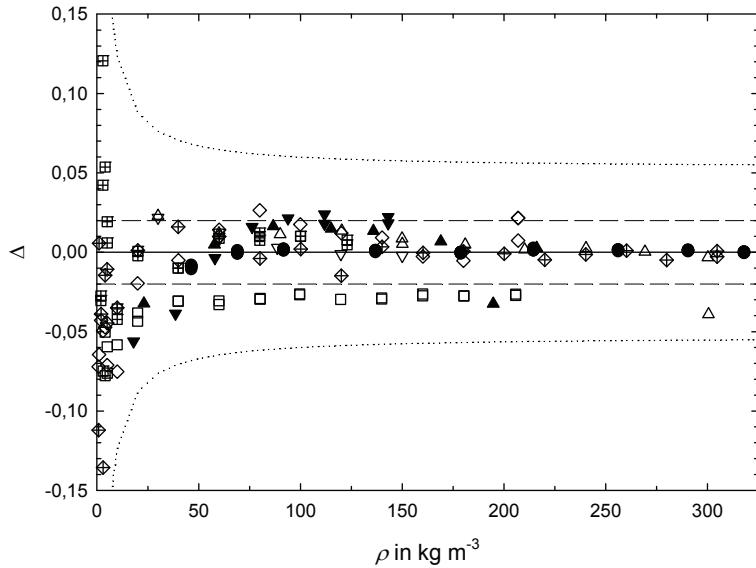


Abbildung 4.6: Vergleich von experimentellen Dichtedaten für Stickstoff bei 293,15 K und 423,15 K mit Werten, die nach der Zustandsgleichung von Span *et al.* [66] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. Δ , Evers *et al.* [7], Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage, 293,15 K; ∇ , Evers *et al.*, Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage, 423,15 K; \bullet , McLinden und Lösch-Will [43], Zwei-Senkkörper-Dichtemessanlage, 293,15 K; \diamond , Seibt *et al.* (Tabelle 4 in Referenz 25), Quarzglas-Senkkörper, 293,15 K; \diamond , Seibt *et al.* (Tabelle 6 in Referenz 25), Quarzglas-Senkkörper, 423,15 K; \blacktriangle , El Hawary [81], Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage, 293,15 K; \blacktriangledown , El Hawary, Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage, 423,15 K; \blacksquare , diese Arbeit (Tabelle A.5), Silizium-Senkkörper, 293,15 K; \square , diese Arbeit (Tabelle A.6), Silizium-Senkkörper, 423,15 K., Unsicherheit der Dichtemessungen dieser Arbeit; — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Span *et al.*

4.4.2 Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Stickstoff

An die Viskositätswerte der beiden aufgenommenen Isothermen wurde jeweils ein Polynom angemessenen Grades in der reduzierten Dichte δ gemäß Gleichung 4.5 angepasst. Die gewichtete Standardabweichung σ wurde wieder als Gütekriterium für die akzeptable Beschreibung der experimentellen Daten mit den verschiedenen Polynomen verwendet. Ihre Änderung mit dem Wert für die maximale Dichte der bei der Anpassung berücksichtigten Viskositätsdaten ist für die beiden Isothermen in den Abbildungen 4.7 und 4.9 dargestellt. Die Abbildungen 4.8 und 4.10 zeigen die experimentellen Viskositätsdaten einschließlich der Abweichungen vom jeweils gewählten Polynom n -ten Grades gemäß Gleichung 4.5 in Abhängigkeit von der Dichte. Für die Isotherme 293,15 K verdeutlichen die beiden Abbildungen 4.7 und 4.8, dass die Viskositätsdaten bereits mit einem kubischen Polynom ($n = 3$ in Gleichung 4.5) angemessen wiedergegeben werden, was auf die vergleichsweise geringe maximale Dichte von 123 kg m^{-3} zurückzuführen ist. Aus den Abbildungen 4.9 und 4.10 geht hervor, dass die Messwerte der Isotherme 423,15 K bereits mit einem quadratischen Polynom ($n = 2$ in Gleichung 4.5) angemessen beschrieben werden, was mit der größeren Entfernung von der kritischen Iso-

therme zusammenhängt. Die Abweichungen der Viskositätswerte beider Isothermen von dem jeweiligen Polynom n -ten Grades übersteigen nicht $\pm 0,03\%$ bzw. $\pm 0,05\%$.

In Tabelle 4.4 sind für die beiden Isothermen 293,15 K und 423,15 K die Koeffizienten η_j der polynomischen Ausgleichsfunktion gemäß Gleichung 4.5 zusammen mit ihren Standardabweichungen s.d. η_j und der gewichteten Standardabweichung σ aufgeführt. Darüber hinaus gibt die Tabelle einen Überblick über weitere Messreihen aus dem Schrifttum bei den gleichen Temperaturen. Neben den Parametern der polynomischen Ausgleichsfunktion ist immer auch die maximale Dichte der Messungen ρ_{\max} angegeben. Die von Seibt *et al.* [25] ermittelten Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 weichen bei 293,15 K um $+0,006\%$ und bei 423,15 K um $-0,13\%$ von den Werten dieser Arbeit ab. Ein weiterer η_0 -Wert, der von

Tabelle 4.4: Koeffizienten der Gleichung 4.5 für die Viskositätsmessungen an Stickstoff.

Messreihe	T K	n	ρ_{\max} kg m ⁻³	$\eta_0 \pm \text{s.d. } \eta_0$ μPa s	$\eta_1 \pm \text{s.d. } \eta_1$ μPa s	$\eta_2 \pm \text{s.d. } \eta_2$ μPa s
Diese Arbeit, Draht 1	293,15	3	122,90	$17,511 \pm 0,001$	$3,144 \pm 0,042$	$8,056 \pm 0,273$
Seibt <i>et al.</i> [25]	293,15	4	304,68	$17,512 \pm 0,002$	$3,436 \pm 0,049$	$7,557 \pm 0,243$
Evers <i>et al.</i> [7]	293,15	2	300,36	$17,555 \pm 0,003$	$3,618 \pm 0,014$	$6,210 \pm 0,015$
El Hawary [81] ^a	293,15	2	27,76	$17,569 \pm 0,003$	$3,226 \pm 0,130$	$10,167 \pm 1,282$
El Hawary [81]	293,15	4	216,14	$17,616 \pm 0,010$	$3,346 \pm 0,028$	$4,852 \pm 1,820$
Diese Arbeit, Draht 2	423,15	2	205,76	$23,010 \pm 0,003$	$3,262 \pm 0,024$	$6,497 \pm 0,038$
Seibt <i>et al.</i> [25]	423,15	2	207,14	$22,980 \pm 0,003$	$3,094 \pm 0,024$	$6,620 \pm 0,037$
Seibt <i>et al.</i> [82]	423,15	2	233,06	$23,049 \pm 0,002$	$3,049 \pm 0,012$	$6,715 \pm 0,017$
Evers <i>et al.</i> [7]	423,15	2	180,30	$23,106 \pm 0,001$	$3,556 \pm 0,004$	$6,251 \pm 0,007$
El Hawary [81]	423,15	2	143,12	$23,102 \pm 0,012$	$3,282 \pm 0,090$	$6,638 \pm 0,150$
Messreihe	T K			$\eta_3 \pm \text{s.d. } \eta_3$ μPa s	$\eta_4 \pm \text{s.d. } \eta_4$ μPa s	σ (gewichtet)
Diese Arbeit, Draht 1	293,15			$-2,103 \pm 0,461$		0,015
Seibt <i>et al.</i> [25]	293,15			$-2,650 \pm 0,403$	$1,759 \pm 0,211$	0,023
Evers <i>et al.</i> [7]	293,15					0,023
El Hawary [81] ^a	293,15					0,017
El Hawary [81]	293,15			$4,362 \pm 4,072$	$-2,845 \pm 2,939$	0,060
Diese Arbeit, Draht 2	423,15					0,027
Seibt <i>et al.</i> [25]	423,15					0,026
Seibt <i>et al.</i> [82]	423,15					0,020
Evers <i>et al.</i> [7]	423,15					0,002
El Hawary [81]	423,15					0,020

^a Viskositätsmessapparatur für kleine Dichten

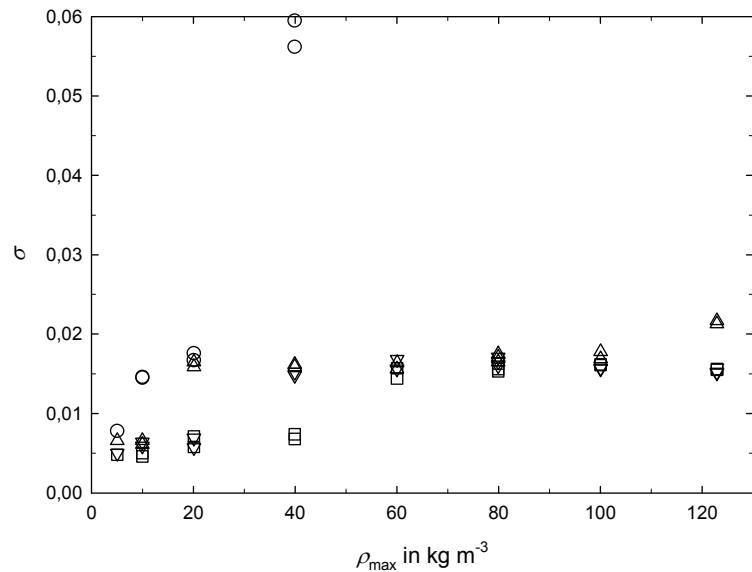


Abbildung 4.7: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten von Stickstoff bei 293,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1, Tabelle A.5). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$).

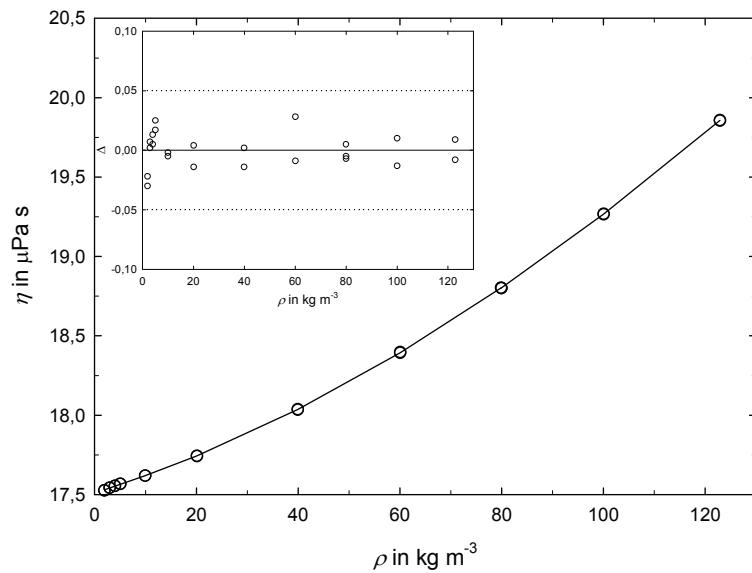


Abbildung 4.8: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Stickstoff bei 293,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 3. Grades ($n = 3$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1 (Tabelle A.5); —, Polynom 3. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

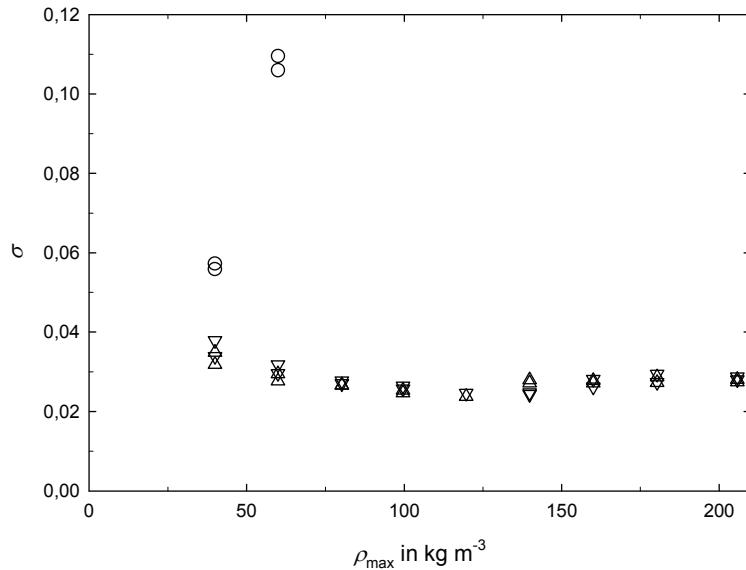


Abbildung 4.9: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten von Stickstoff bei 423,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 2, Tabelle A.6). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$).

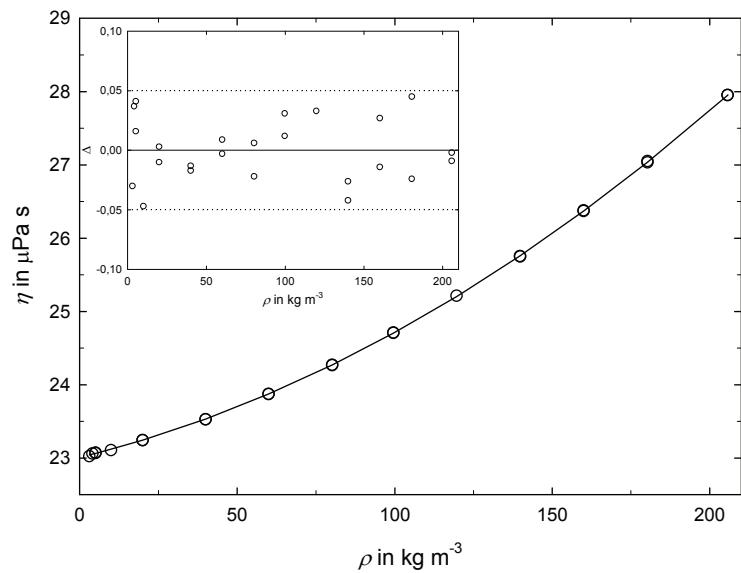


Abbildung 4.10: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Stickstoff bei 423,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 2 (Tabelle A.6); —, Polynom 2. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

Seibt *et al.* [82] ebenfalls mit einem Schwingdrahtviskosimeter bei 423,15 K erhalten wurde, ist um +0,17 % höher als der Koeffizient η_0 aus dieser Arbeit. Zu diesem Wert ist anzumerken, dass Seibt *et al.* in Referenz 82 den Radius des Schwingdrahtes mit einem veralteten Viskositätswert im Limit von Nulldichte für Argon [8] kalibrierten, was zu um etwa 0,2 % höheren Viskositätswerten führt. Der für die Dichtemessungen von Evers *et al.* [7] und El Hawary [81] jeweils genutzte Senkkörper wurde simultan auch als Rotationsviskosimeter für absolute Messungen bei höheren Drücken bzw. Dichten eingesetzt. Die mit dieser kombinierten Viskositäts- und Dichtemessanlage erhaltenen Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 übersteigen die Werte dieser Arbeit bei 293,15 K um 0,25 % [7] bzw. 0,60 % [81] und bei 423,15 K um 0,42 % [7] bzw. 0,40 % [81]. Des Weiteren führte El Hawary separate Untersuchungen bei 293,15 K mit einem Rotationsviskosimeter für kleine Dichten durch. Auch für diese Messungen ergaben sich um 0,33 % [81] erhöhte η_0 -Werte, verglichen mit denen dieser Arbeit.

Für die Werte des Viskositätskoeffizienten der Anfangsdichteabhängigkeit η_1 ist es sinnvoll, einen Vergleich auf Grundlage der Rainwater-Friend-Theorie [73–75] durchzuführen, d. h., es wird der reduzierte zweite Viskositätsvirialkoeffizient B_η^* in Abhängigkeit von der Temperatur T^* betrachtet. Die beiden Größen sind definiert als $B_\eta^* = B_\eta M(N_A \sigma^3 \rho_c)^{-1} = \eta_1 M(\eta_0 N_A \sigma^3 \rho_c)^{-1}$ und $T^* = k_B T \varepsilon^{-1}$. ε und σ entsprechen Skalenfaktoren der Energie und Länge in einem Modell für die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie und können aus experimentellen Werten für den zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten $B_\eta(T)$ selbst bzw. für den Nulldichte-Viskositätskoeffizienten $\eta_0(T)$ abgeleitet werden. Im Fall von Stickstoff wurden die in Tabelle 5.2 von Referenz 75 aufgeführten Lennard-Jones-12-6-Parameter verwendet. N_A und k_B sind die Avogadro- und die Boltzmann-Konstante; ihre aktuellen Werte können der Referenz 1 entnommen werden. Die fluidspezifischen Konstanten molare Masse M und kritische Dichte ρ_c sind für Stickstoff in Referenz 66 angegeben; der Wert für ρ_c ist zudem in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bildet man den Mittelwert der Koeffizienten η_0 und η_1 für die in Tabelle 4.4 aufgeführten Werte, so ergeben sich für die Isotherme 293,15 K $\eta_0 = 17,553 \mu\text{Pa}\text{s}$ und $\eta_1 = 3,354 \mu\text{Pa}\text{s}$, während für die Isotherme 423,15 K $\eta_0 = 23,049 \mu\text{Pa}\text{s}$ und $\eta_1 = 3,249 \mu\text{Pa}\text{s}$ resultieren. Dabei ist zu beachten, dass η_1 in Tabelle 4.4 ein Koeffizient der reduzierten Dichte δ (s. Gleichung 4.5) ist. Abbildung 5.3 in Referenz 75 illustriert die Abhängigkeit des reduzierten zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten B_η^* von der reduzierten Temperatur T^* für die Rainwater-Friend-Theorie. Für kleine T^* -Werte ist B_η^* negativ, steigt stark bis zu positiven Werten an und erreicht im Bereich $T^* \approx 2$ ein Maximum. Danach fällt B_η^* mit steigender Temperatur wieder ab, wobei für $T^* > 15$ leicht negative Werte für B_η^* resultieren (z. B. für Helium). Mit $\varepsilon/k_B = 90,9 \text{ K}$ und $\sigma = 0,368 \text{ nm}$ für Stickstoff aus Referenz 75 ergeben sich für 293,15 K $T^* = 3,23$ und $B_\eta^* = 0,57$ bzw. für 423,15 K $T^* = 4,66$ und $B_\eta^* = 0,44$. Die Voraussage der Rainwater-Friend-Theorie, dass sich für diesen Bereich der reduzierte zweite Viskositätsvirialkoeffizient B_η^* mit zunehmenden T^* -Werten verkleinert, ist mit den vorstehenden experimentellen Befunden konsistent.

In Abbildung 4.11 sind Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit sowie experimenteller Ergebnisse aus dem Schrifttum in Abhängigkeit von der Dichte für Temperaturen von 293,15 K und 298,15 K zu Werten illustriert, die mit der Korrelation von Lemmon und Jacobsen [83] berechnet wurden. Die Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen ist in ih-

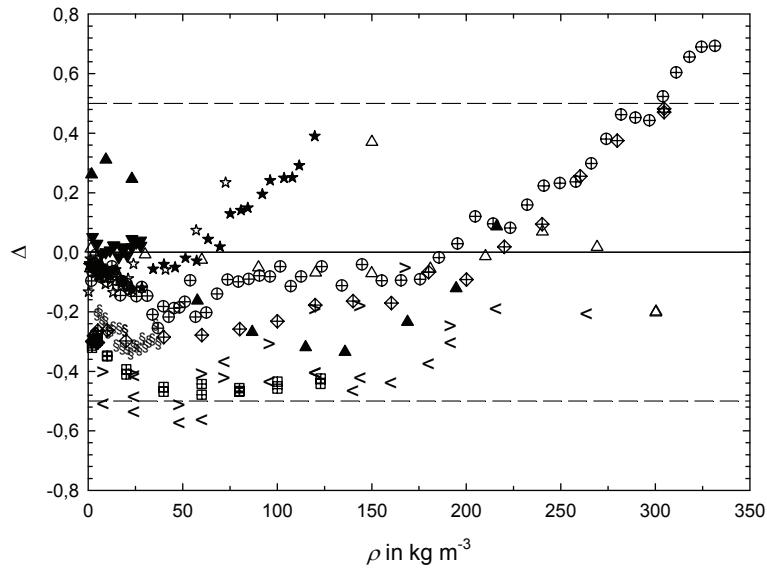


Abbildung 4.11: Vergleich experimenteller Viskositätsdaten für Stickstoff bei 293,15 K und 298,15 K zu Werten, die mit der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen [83] berechnet wurden. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \oplus , Seibt *et al.* [82], 298,15 K; \diamond , Seibt *et al.* (Tabelle 4 in Referenz 25), 293,15 K; \blacksquare , diese Arbeit (Tabelle A.5), 293,15 K; \star , Kestin und Leidenfrost [8], 293,15 K; \blackstar , Kestin *et al.* [78], 298,15 K; $>$, Flynn *et al.* [76], 298,15 K; $<$, Gracki *et al.* [77], 298,15 K; \triangle , Evers *et al.* [7], 293,15 K; \S , Hurly *et al.* [22]; \blacktriangle , El Hawary [81], 293,15 K; \blacktriangledown , El Hawary, 293,15 K, Viskositätsmessapparatur für kleine Dichten. — —, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen.

rem gesamten Gültigkeitsbereich durch eine Unsicherheit von 2 % gekennzeichnet. Für das Limit von Nulldichte geben die Autoren eine Unsicherheit von 0,5 % an, wobei dieser Wert auch für den in dieser Arbeit untersuchten experimentellen Bereich angenommen werden kann. Die Viskositätsdaten von Seibt *et al.* [82] stimmen für $\rho < 260 \text{ kg m}^{-3}$ innerhalb $\pm 0,25 \%$ mit der Korrelation von Lemmon und Jacobsen überein. Für höhere Dichten bis maximal 332 kg m^{-3} wachsen die Abweichungen systematisch bis auf $+0,69 \%$ an. Die experimentellen Daten von Seibt *et al.* [25] stimmen mit denen aus Referenz 82 innerhalb $\pm 0,15 \%$ überein, wobei die zuvor erwähnte unterschiedliche Kalibrierung der Radien der Schwingdrähte zu beachten ist. Diese zeigt sich vor allem im Dichtebereich bis 20 kg m^{-3} im Vergleich mit den Daten aus Referenz 82. Bei Dichten $\rho < 100 \text{ kg m}^{-3}$ betragen die Abweichungen der Daten aus Referenz 25 von der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen etwa $-(0,2 \text{ bis } 0,3) \%$. Die Messwerte dieser Arbeit mit einer maximalen Dichte von $\rho = 123 \text{ kg m}^{-3}$ zeigen Abweichungen zwischen $-0,3 \%$ und $-0,5 \%$ zur Korrelation von Lemmon und Jacobsen. Hervorzuheben ist, dass die Dichteabhängigkeit der Viskositätsdaten von Seibt *et al.* [25, 82] sowie dieser Arbeit bis 100 kg m^{-3} mit der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen konsistent ist.

Die ebenfalls in Abbildung 4.11 berücksichtigten Viskositätsdaten von Kestin und Leidenfrost [8] sowie von Kestin *et al.* [78], die mit Schwingscheibenviskosimetern gemessen wurden, stimmen für $\rho \leq 57,1 \text{ kg m}^{-3}$ bzw. $\rho \leq 84,5 \text{ kg m}^{-3}$ innerhalb $\pm 0,15 \%$ mit der Korrelation von Lemmon und Jacobsen [83] überein. Die größere Abweichung eines Datenpunk-

tes aus Referenz 8 (bis $+0,23\%$ bei $\rho = 72,7 \text{ kg m}^{-3}$) könnte damit zusammenhängen, dass die für die Auswertung der Messungen genutzte Theorie von Newell [84] in diesem Bereich der Dichte (bzw. Grenzschichtdicke) nicht mehr gültig ist. Die systematisch mit der Dichte steigenden Abweichungen ($+0,39\%$ bei der maximalen Dichte $\rho = 120 \text{ kg m}^{-3}$) der Viskositätswerte aus Referenz 78 können aus der unzulässigen Extrapolation der Kalibrierkurve für dieses Schwingscheibenviskosimeter folgen (s. Referenzen 85–87). Die absolut mit Kapillarviskosimetern bestimmten experimentellen Daten von Flynn *et al.* [76] und Gracki *et al.* [77] zeigen ausschließlich negative Abweichungen zwischen $-0,2\%$ und $-0,6\%$ und stimmen sehr gut mit den Ergebnissen für die Isotherme $293,15 \text{ K}$ dieser Arbeit überein. Die Daten von Evers *et al.* [7] werden, abgesehen von einer Ausnahme mit $+0,37\%$ bei $\rho = 150 \text{ kg m}^{-3}$, von den mit der Korrelation berechneten Werten sehr gut wiedergegeben. Diese Daten wurden bei der Erstellung der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen als Primärdaten genutzt. Demgegenüber weichen die neuen, von El Hawary [81] mit einer analogen kombinierten Viskositäts- und Dichtemessanlage bestimmten Viskositätsdaten um $\pm 0,35\%$ von der Korrelation von Lemmon und Jacobsen ab. Die von El Hawary mit dem Rotationsviskosimeter für kleine Dichten ($\rho \leq 27,8 \text{ kg m}^{-3}$) ermittelten Messwerte stimmen mit den gemäß der Korrelation berechneten Werten innerhalb $\pm 0,05\%$ überein. Hurly *et al.* [22] verwendeten für ihre Messungen an Stickstoff bei $298,15 \text{ K}$ und Dichten bis $37,2 \text{ kg m}^{-3}$ ein Greenspan-Viskosimeter (akustisches Messprinzip), das sie mit einem von Hurly und Moldover [88] *ab initio*-berechneten Wert für Helium im Limit von Nulldichte kalibrierten. Die Abweichungen ihrer Viskositätsdaten zur Korrelation von Lemmon und Jacobsen betragen $-0,2\%$ bis $-0,3\%$. Damit zeigen sie auch eine recht gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit, allerdings für einen beschränkten Dichtebereich. Insgesamt stimmen die Viskositätsdaten dieser Arbeit für die Isotherme $293,15 \text{ K}$ innerhalb $\pm 0,5\%$ mit den zuverlässigsten Ergebnissen aus dem Schrifttum und den für die Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen berechneten Werten überein.

Abbildung 4.12 zeigt für $423,15 \text{ K}$ einen zu Abbildung 4.11 analogen Vergleich experimenteller Viskositätsdaten dieser Arbeit und aus dem Schrifttum mit Werten, die mit der Korrelation von Lemmon und Jacobsen [83] berechnet wurden. Die Viskositätsdaten von Seibt *et al.* [82] weichen zwischen $-0,32\%$ und $-0,73\%$ von der Korrelation ab, während die Abweichungen der Messwerte von Seibt *et al.* aus Referenz 25 noch einmal systematisch um weitere $-(0,25 \text{ bis } 0,3)\%$ verschoben sind, was etwa der erwarteten Differenz in Folge der unterschiedlichen Kalibrierung entspricht. Die Dichteabhängigkeit der Viskositätsdaten aus den beiden Arbeiten von Seibt *et al.* ist nahezu gleich, unterscheidet sich aber deutlich von der für die Korrelation berechneten Werte. Im Unterschied dazu entspricht die Dichteabhängigkeit der Viskositätswerte dieser Arbeit der der Korrelation. Die experimentellen Daten weichen dabei um $-0,48\%$ bis $-0,68\%$ von den Werten für die Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen ab. Die Ergebnisse für die drei diskutierten Messreihen stimmen wechselseitig innerhalb $\pm 0,3\%$ überein, was die gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Messungen mit den drei verschiedenen Schwingdrahtviskosimetern belegt. Die Viskositätsdaten von Evers *et al.* [7] weisen nur Abweichungen innerhalb $\pm 0,1\%$ zur Korrelation von Lemmon und Jacobsen auf; sie wurden als Primärdaten bei der Generierung der Viskositätszustandsfläche verwendet (s. o.). Die Abweichungen der Messergebnisse von El Hawary [81] sind für $\rho \geq 18 \text{ kg m}^{-3}$ um etwa $0,2\%$ tiefer als die von Evers *et al.* Für den durch $+0,33\%$ Ab-

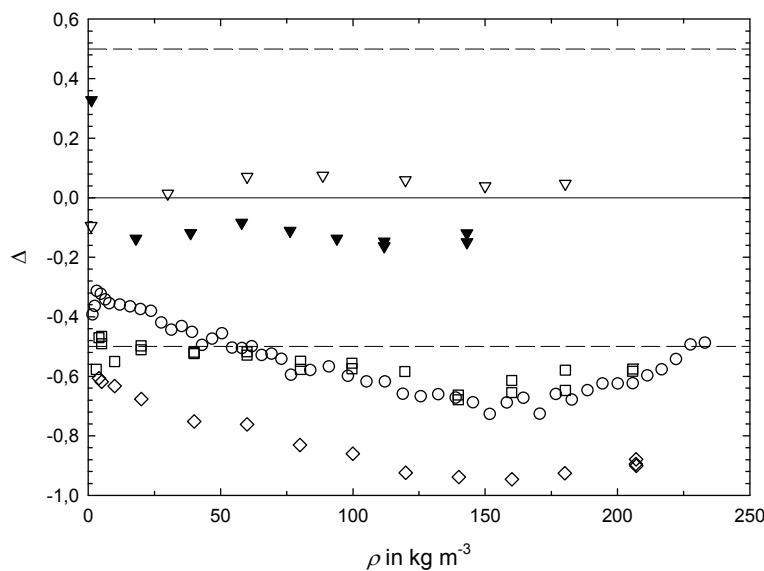


Abbildung 4.12: Vergleich experimenteller Viskositätsdaten für Stickstoff bei 423,15 K zu Werten, die mit der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen [83] berechnet wurden. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. ○, Seibt *et al.* [82]; ◇, Seibt *et al.* (Tabelle 6 in Referenz 25); □, diese Arbeit (Tabelle A.6); ▽, Evers *et al.* [7]; ▼, El Hawary [81]. — —, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen.

weichung charakterisierten Wert bei $1,19 \text{ kg m}^{-3}$ hat El Hawary keine experimentelle Dichte angegeben. Dieser Messpunkt ist als Ausreißer zu betrachten, da auch die Druck- und Viskositätsmessung fehlerbehaftet sein können. Insgesamt liegen für die Isotherme 423,15 K die Ergebnisse der Messungen mit den Schwingdrahtviskosimetern um etwa 0,5 % unter den Resultaten, die mit den Rotationsviskosimetern gemessen wurden.

4.5 *n*-Butan

Die simultanen Viskositäts- und Dichtemessungen an *n*-Butan wurden an einer Probe der Firma Gerling Holz & Co. (GHC) Handels GmbH, Hamburg, durchgeführt. Die Reinheit der Probe ist mit einem Molenbruch von $x_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} \geq 0,9999$ (*n*-Butan 4.0) zertifiziert (Verunreinigungen nach Angaben der GHC Handels GmbH: $x_{\text{N}_2} \leq 20 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{O}_2} \leq 5 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 3 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{S}} \leq 1 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{C}_n\text{H}_m} \leq 90 \cdot 10^{-6}$).

Fünf unterkritische Isothermen bei 298,15 K, 323,15 K, 348,15 K, 373,15 K und 423,15 K mit Drücken bis zu 91 % des Sättigungsdampfdrucks sowie zwei überkritische Isothermen bei 428,15 K und 448,15 K mit Drücken bis zu 30 MPa wurden untersucht, wobei stets mit dem höchsten Druck begonnen und danach schrittweise der Druck zwischen den Messpunkten verringert wurde. Im Messpunkt wurden Dekrement und Frequenz der gedämpften Schwingung (s. Abschnitt 4.1) mit Schwingdraht 1n bestimmt und im Anschluss die Dichte durch Wägungen mit einem Quarzglas-Senkkörper in der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage ermittelt. Die Wahl des Senkkörpermaterials ist aufgrund der Molekülgröße, analog zu Stickstoff

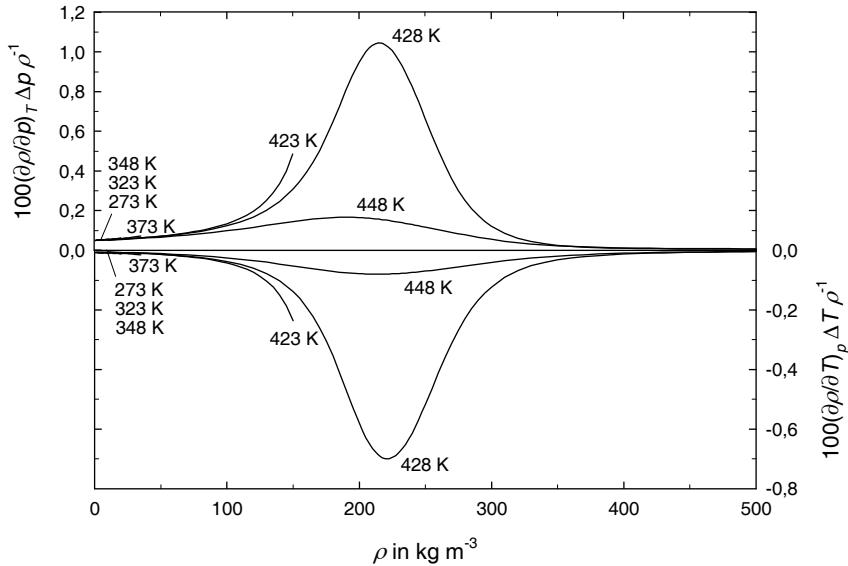


Abbildung 4.13: Zuordnungsfehler der experimentell bestimmten Größen Druck und Temperatur in Abhängigkeit von der Dichte für die untersuchten Isothermen von n-Butan, berechnet nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69].

(s. Abschnitt 4.4.1), von untergeordneter Bedeutung. Die mit Draht 1n aufgenommenen Messpunkte sind im Anhang A.3 (Tabellen A.8 bis A.14) dieser Arbeit aufgeführt.

Im Gegensatz zu Helium und Stickstoff wurden bei der Auswertung der Viskositätsmessungen an n-Butan die experimentell bestimmten Dichten eingesetzt. Aufgrund der schlechten experimentellen Datensituation für die Dichte von n-Butan können für einige der in dieser Arbeit untersuchten Bereiche keine Referenzwerte mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet werden. Vielmehr wird mit den Dichtedaten dieser Arbeit die Datensituation für n-Butan deutlich verbessert. Allerdings muss als Folge der Verwendung der experimentellen Daten bei kleinen Dichten unterhalb 10 kg m^{-3} mit einer größeren Streuung gerechnet werden, da in diesem Bereich die Unsicherheit der Dichtemessung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage zunimmt.

4.5.1 Ergebnisse der Dichtemessungen an n-Butan

Abbildung 4.13 zeigt in Abhängigkeit von der Dichte die Zuordnungsfehler $(\partial\rho/\partial p)_T\Delta p\rho^{-1}$ und $(\partial\rho/\partial T)_p\Delta T\rho^{-1}$, die als Folge der Unsicherheiten der Druckmessung Δp und der Temperaturmessung ΔT zur Gesamtunsicherheit der Dichtemessung $(\Delta\rho/\rho)_{\text{ges}}$ gemäß Gleichung 3.40 beitragen. Für die Isothermen 273,15 K, 323,15 K, 348,15 K, 373,15 K und 448,15 K wirken sich diese Zuordnungsfehler nicht spürbar auf die Gesamtunsicherheit der Dichtemessung aus. Für die Isothermen 423,15 K und 428,15 K ist dagegen eine starke Zunahme der Zuordnungsfehler zu erkennen, die durch die erhöhten Werte für die isotherme Kompressibilität $(\partial\rho/\partial p)_T$ und für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $(\partial\rho/\partial T)_p$ nahe der Phasengrenze bei 423,15 K bzw. nahe der kritischen Dichte bei 428,15 K bewirkt wird. Die Werte für

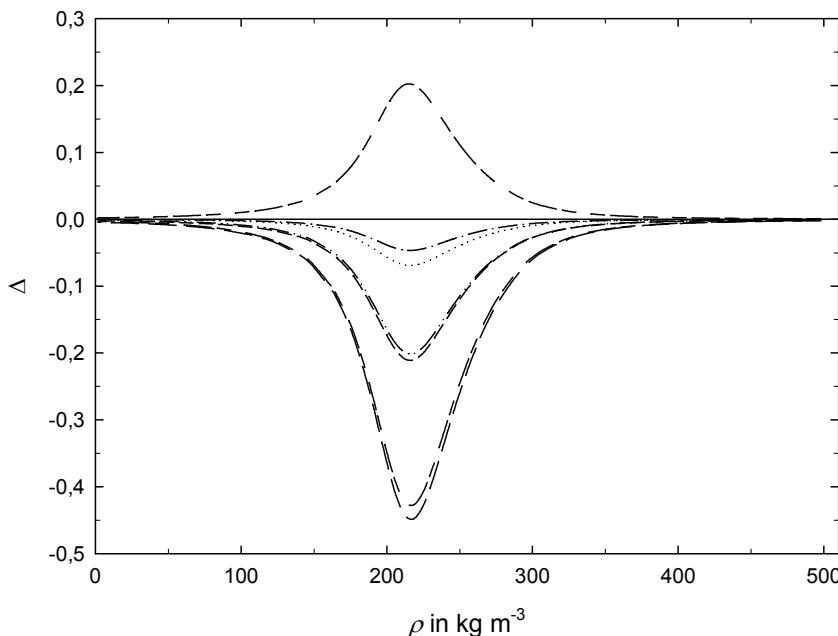


Abbildung 4.14: Vergleich berechneter Dichtewerte für verunreinigte Proben von n-Butan (Gleichung von Kunz und Wagner [89]) bei 428,15 K mit Werten, die nach der Zustandsgleichung von Span und Wagner [90] für reines n-Butan berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{kor,unrein}} - \rho_{\text{kor,rein}})/\rho_{\text{kor,rein}}$. —, $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 90 \cdot 10^{-6}$; —, $x_{\text{C}_3\text{H}_8} = 90 \cdot 10^{-6}$; —, $x_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} = 90 \cdot 10^{-6}$; —, $x_{\text{n-C}_5\text{H}_{12}} = 90 \cdot 10^{-6}$; —, $x_{\text{N}_2} = 20 \cdot 10^{-6}$; ·····, $x_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}$; —, GHC Handels GmbH n-Butan 4.0 ($x_{\text{N}_2} = 15 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{S}} = 0 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 22 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8} = 25 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} = 30 \cdot 10^{-6}$).

die beiden Differenzialquotienten wurden unter Nutzung des Programmes REFPROP (Lemmon *et al.* [70]) nach der Gleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet. Für die Isotherme 428,15 K ergeben sich bei $\rho_c = 228,0 \text{ kg m}^{-3}$ Werte von $(\partial \rho / \partial p)_T = 1121 \text{ kg m}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ und $(\partial \rho / \partial T)_p = -71,18 \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, was beispielsweise bei einer Unsicherheit im Druck von $\Delta p = 100 \text{ Pa}$ oder in der Temperatur von $\Delta T = 10 \text{ mK}$ bereits zu einer Unsicherheit in der Dichte von bis zu $1,1 \text{ kg m}^{-3}$ bzw. 0,48 % führt. Abbildung 4.13 zeigt als Extremwerte für die Zuordnungsfehler in Druck und Temperatur $+1,04 \%$ bzw. $-0,69 \%$, woraus für die Gesamtunsicherheit der Dichtemessung nach Gleichung 3.40 ein Anstieg auf bis zu 1,25 % resultiert. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass die unterschiedlichen Vorzeichen der Zuordnungsfehler nicht zu einer gegenseitigen Kompensation führen. Damit muss nahe der Phasengrenze, vor allem aber im nahe kritischen Bereich, mit einer erhöhten Unsicherheit der Dichtebestimmung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage gerechnet werden.

Zusätzlich zum Einfluss der Zuordnungsfehler auf die Gesamtunsicherheit der $p\rho T$ -Daten wurde der Effekt möglicher Verunreinigungen in der eingesetzten Probe von n-Butan für die nahe kritische Isotherme 428,15 K untersucht und in Abbildung 4.14 veranschaulicht. Die Nulllinie in der Abbildung entspricht reinem n-Butan, dessen Dichte nach der Zustandsgleichung von Span und Wagner [90] berechnet wurde. Die Dichten für die hypothetisch verunreinigten Proben wurden mit der GERG-2008-Gleichung von Kunz und Wagner [89] ermittelt. Zum einen wurden separat für die in der Spezifikation der Lieferfirma GHC Handels GmbH

maximal zulässigen Verunreinigungen der einzelnen Spezies in n-Butan Dichten berechnet und ihre Abweichungen von der Dichte für reines n-Butan in der Abbildung dargestellt. Zum anderen wurde mit der GERG-2008-Gleichung die Dichte für eine Probe berechnet, deren Zusammensetzung im Rahmen der Angaben der Lieferfirma so gewählt wurde, dass die maximal zulässigen Werte für die Verunreinigungen angenähert wurden und die Summe ihrer Molenbrüche aber 1 ergibt (s. Bildunterschrift der Abbildung 4.14). Die Abbildung zeigt, dass eine Verunreinigung mit höheren Alkanen wie z. B. n-Pentan zu systematischen positiven Abweichungen bis zu 0,20 % führt. Eine Verunreinigung mit niedrigeren Alkanen wie z. B. Ethan und Propan resultiert in negativen Abweichungen bis zu 0,45 % und 0,21 %. Die maximale Abweichung von $-0,43\%$ für die gemäß der Spezifikation der Lieferfirma verunreinigten Probe ist als konservativ einzustufen, da die gelieferten Proben in der Praxis meist eine höhere als die angegebene Reinheit besitzen. So zeigte sich bei ähnlichen Untersuchungen von Seibt *et al.* [65] an Propan, dass die gelieferte Probe mit $x > 0,99966$ eine deutlich bessere Reinheit als die Spezifikation der Lieferfirma (Linde AG: $x > 0,9992$) aufwies. Auch wenn Abbildung 4.14 verdeutlicht, dass im nahe kritischen Bereich der Effekt von Verunreinigungen auf die Dichtebestimmung besonders groß ist und Proben sehr hoher Reinheit verwendet werden sollten, entspricht der maximale Beitrag von 0,43 % zur Gesamtunsicherheit der Dichtebestimmung als Folge von Verunreinigungen nur einem Drittel des Beitrags für die Zuordnungsfehler in Druck und Temperatur.

In Abbildung 4.15 werden die mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage bestimmten Daten für die sieben in dieser Arbeit untersuchten Isothermen an n-Butan mit Werten verglichen, die mit der thermodynamischen Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur berechnet wurden. Diese Zustandsgleichung ist von der Temperatur am Tripelpunkt ($T_{tr,n-C_4H_{10}} = 134,895\text{ K}$) bis 575 K und bis 69 MPa gültig und umfasst damit den Bereich aller experimentellen Dichte- und Viskositätswerte dieser Arbeit. Die Unsicherheit in der Berechnung der Dichte wurde von Bücker und Wagner für Temperaturen bis 340 K und Drücken bis 12 MPa mit 0,02 % angegeben, basierend auf Messungen von Glos *et al.* [91]. Für den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich ist die Zustandsgleichung durch eine Unsicherheit von 0,2 % ($p \leq 0,6\text{ MPa}$) bzw. 0,4 % gekennzeichnet, während generell für Drücke über 12 MPa bei Temperaturen unter 340 K sowie für höhere Temperaturen im gesamten Druckbereich der Referenzzustandsgleichung die Unsicherheit in der Dichte mit 0,1 % bis 1,0 % abgeschätzt wurde. Im nahe kritischen Gebiet ist die Unsicherheit im Druck mit 0,5 % charakterisiert. Die Arbeit von Bücker und Wagner schließt die aktuellen kritischen Parameter für n-Butan ein (s. Tabelle 4.1). In Abbildung 4.15 sind die Unsicherheit der Dichtemessung bei 428,15 K (vgl. Abbildung 4.13) und die für höhere Temperaturen und Drücke geschätzte Unsicherheit (0,4 %) der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner zusätzlich dargestellt. Die Abweichungen der experimentellen Daten von den mit der Zustandsgleichung berechneten Werten überschreiten für die Isothermen 298,15 K und 323,15 K bis auf zwei Messpunkte nahe der Phasengrenze ($-0,23\%$ bei 298,15 K) nicht $\pm 0,17\%$ und damit auch nicht die Unsicherheit der Dichtemessung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage. Allerdings ist die Unsicherheit der Zustandsgleichung für diesen Bereich (0,02 %) deutlich geringer. Die Dichtemesswerte für die Isothermen 348,15 K, 373,15 K und 423,15 K werden innerhalb der Unsicherheit von 0,4 % durch die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner wiedergegeben. Für die Isotherme 428,15 K zeigen sich dagegen im Bereich $159 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 322$ Abweichungen bis

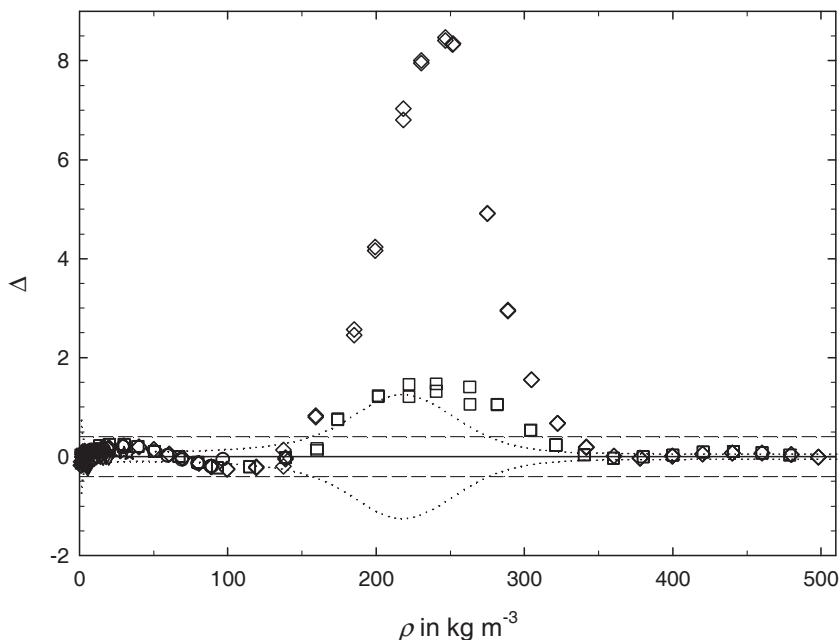


Abbildung 4.15: Vergleich von experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit für n-Butan bei verschiedenen Temperaturen mit Werten ρ_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bucker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \triangle , 323,15 K; \triangledown , 348,15 K; \star , 373,15 K; \circ , 423,15 K; \diamond , 428,15 K; \square , 448,15 K. $\dots \dots$, Unsicherheit der Dichtemessung bei 428,15 K; — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bucker und Wagner.

zu +8,47 %. Die Dichtemesswerte der Isotherme 448,15 K sind im nahe kritischen Bereich ebenfalls durch größere Abweichungen bis zu +1,47 % charakterisiert. Im übrigen Bereich sind ihre Abweichungen aber ähnlich zu denen der anderen Isothermen.

Weitere Vergleiche der experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit mit anderen thermodynamischen Zustandsgleichungen, aber auch mit experimentellen Daten aus dem Schrifttum, werden in Abschnitt 5.1 diskutiert.

4.5.2 Ergebnisse der Viskositätsmessungen an n-Butan

Zuerst wurde ein Doppelpolynom in reziproker Temperatur τ und reduzierter Dichte δ gemäß Gleichung 4.1 an die nicht exakt isothermen Viskositätsdaten für die sieben Messreihen angepasst. Das dafür eingesetzte Regressionsverfahren basiert auf dem Programmepaket ODRPACK [92]. Abbildung 4.16 illustriert die Abweichungen der experimentellen Daten dieser Arbeit von den Werten, die mit einem Doppelpolynom gemäß Gleichung 4.1 mit $m = 3$ und $n = 6$ berechnet wurden. Für kleine Dichten unter 20 kg m^{-3} weichen die experimentellen Daten maximal $\pm 0,19 \%$ von den Werten des Doppelpolynoms ab. Im übrigen Dichtebereich bis zu 498 kg m^{-3} werden die Viskositätsdaten für alle Isothermen, mit Ausnahme einiger Messpunkte für die Isotherme 428,15 K, die aber auch nicht in die Korrelation der Daten einbezogen

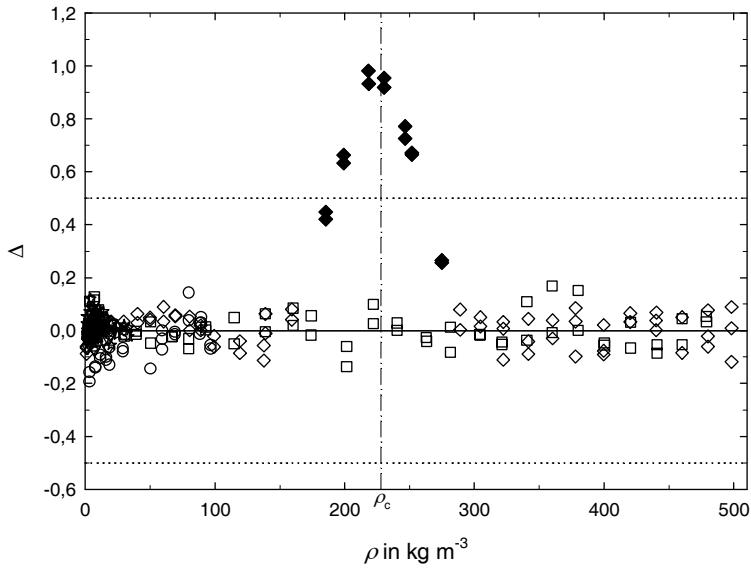


Abbildung 4.16: Vergleich der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit für n-Butan mit Werten, die mit einem Doppelpolynom in reziproker Temperatur und reduzierter Dichte mit $m = 3$ und $n = 6$ in Gleichung 4.1 berechnet wurden. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \triangle , 323,15 K; ∇ , 348,15 K; \star , 373,15 K; \circ , 423,15 K; \diamond , 428,15 K; \blacklozenge , 428,15 K (durch das nahe kritische Gebiet geprägte Daten, nicht in der Korrelation berücksichtigt); \square , 448,15 K.

wurden, mit Abweichungen innerhalb $\pm 0,17\%$ von den Werten des Doppelpolynoms wiedergegeben. Die Abweichungen der als vom nahe kritischen Gebiet beeinflusst gekennzeichneten Messpunkte für die Isotherme 428,15 K betragen zwischen $+0,26\%$ und $+0,98\%$ und entsprechen damit der erwarteten Erhöhung der Viskosität in der Nähe des kritischen Punktes.

An dieser Stelle soll noch einmal darauf eingegangen werden, dass mit einem Doppelpolynom gemäß Gleichung 4.1 im Prinzip (s. Abschnitt 4.2.1) die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in Form des Differentialquotienten $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ für einen größeren Temperatur- und Dichtebereich festgelegt werden kann. Die Werte für den Differentialquotienten $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ können dann genutzt werden, um die nicht exakt isothermen Viskositätsdaten dieser Arbeit auf die nominelle Temperatur der Isothermen zu korrigieren. Ein solches Vorgehen setzt eine ausreichende Anzahl von experimentellen Viskositätsdaten für alle untersuchten Isothermen voraus. Im Fall von n-Butan stehen viele Messwerte für die fünf untermkritischen Isothermen zur Verfügung, sodass der in Gleichung 4.3 benötigte Differentialquotient $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ für jeden Messwert bei der jeweiligen Dichte durch Differenziation der Korrelationsgleichung für das Doppelpolynom berechnet werden kann. Zur Korrektur der Viskositätsdaten für die überkritischen Isothermen 428,15 K und 448,15 K konnten die entsprechenden $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ -Werte nur für Dichten $\rho < 100 \text{ kg m}^{-3}$ genutzt werden. Für den Bereich $\rho > 100 \text{ kg m}^{-3}$ wurden die $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ -Werte bei $\rho = 99,3 \text{ kg m}^{-3}$ bzw. $\rho = 92,9 \text{ kg m}^{-3}$ verwendet. Das Doppelpolynom mit $m = 3$ in Gleichung 4.1 ist nicht geeignet, um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität im Dichtebereich $\rho > 100 \text{ kg m}^{-3}$ korrekt festzulegen, da für diesen Dichtebereich Viskositätsdaten nur für zwei Temperaturen, d. h. nur für die beiden überkritischen Isothermen verfügbar sind (s. Abschnitt A.3).

An die auf die nominelle Temperatur korrigierten Viskositätsmesswerte für die sieben Isothermen wurde jeweils ein Polynom angemessenen Grades in der reduzierten Dichte δ gemäß Gleichung 4.5 angepasst. Die Qualität der Beschreibung durch ein ausgewähltes Polynom wird auf Basis der gewichteten Standardabweichung σ beurteilt. Zunächst wird eine Mindestanzahl an Messpunkten, beginnend mit der kleinsten Dichte, festgelegt und an diese das gewählte Polynom angepasst. Danach wird schrittweise ein weiterer Messpunkt hinzugefügt und die Regression wiederholt. Die nach jedem Schritt berechnete gewichtete Standardabweichung σ wird dann der maximalen Dichte, d. h. der Dichte des letzten hinzugefügten Messpunktes, zugeordnet. Die weitere Diskussion in diesem Abschnitt wird zunächst auf die Auswertung der Viskositätsmesswerte für eine unterkritische (423,15 K) und eine überkritische (428,15 K) Isotherme beschränkt. Daran schließt sich eine kurze Betrachtung zu den Viskositätsmesswerten für die Isotherme 298,15 K an. Die Ergebnisse der Auswertung der Viskositätsdaten für die übrigen Isothermen sind im Anhang (s. Abschnitt A.6) anhand von Abbildungen illustriert.

In Abbildung 4.17 ist die jeweils resultierende gewichtete Standardabweichung σ in Abhängigkeit von der maximalen Dichte für polynomische Ausgleichsfunktionen bis zum 5. Grad bei der Anpassung an die Viskositätsdaten für die Isotherme 423,15 K dargestellt. Die Beschreibung der experimentellen Daten durch Polynome dritten bis fünften Grades unterscheidet sich lediglich im Hinblick auf den Einschluss der beiden Messpunkte bei der höchsten Dichte $\rho = 96,7 \text{ kg m}^{-3}$. Darüber hinaus liefert das Polynom 3. Grades einen plausibleren Wert für den Koeffizienten der Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 (s. u.). Daraus resultiert, dass das Polynom 3. Grades als angemessen für die Beschreibung der Viskositätswerte der Isotherme 423,15 K gewählt wurde. Im kleinen Diagramm der Abbildung 4.18 sind die Abweichungen der Viskositätsmesswerte von Werten, die mit dem Polynom 3. Grades berechnet wurden, illustriert. Sie betragen für Dichten $\rho < 50 \text{ kg m}^{-3}$ maximal $\pm 0,05\%$ und steigen mit wachsender Dichte auf bis zu $\pm 0,11\%$ an. Dieser Anstieg kann durch die Annäherung an die Phasengrenze in der Nähe des kritischen Punktes begründet werden. Seibt [23, 24] wählte für die angemessene Beschreibung experimenteller Viskositätsdaten vergleichbarer unterkritischer Isothermen für Ethan (293,15 K) und Propan (366,15 K) Polynome dritten bzw. vierten Grades.

Abbildung 4.19 illustriert, dass die Viskositätsdaten für die Isotherme 428,15 K bis zur maximalen Dichte $\rho = 498 \text{ kg m}^{-3}$ mit einem Polynom 6. Grades angemessen beschrieben werden. Die in Abbildung 4.20 gekennzeichneten Messwerte im nahe kritischen Gebiet $0,81 < \delta < 1,21$, die bei der Anpassung der polynomischen Ausgleichsfunktionen an die Messwerte ausgeschlossen wurden, weichen bis zu $+0,91\%$ vom gewählten Polynom 6. Grades ab und verdeutlichen damit eine positive kritische Erhöhung der Viskosität in diesem Bereich. Für die übrigen Messwerte betragen die Abweichungen von den Werten der Ausgleichsfunktion bei Dichten $\rho < 100 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,06\%$ und bei Dichten $\rho > 100 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,11\%$.

Abbildung 4.21 zeigt, dass die experimentellen Viskositätsdaten für die Isotherme 298,15 K mit einer linearen Ausgleichsfunktion nach Gleichung 4.5 angemessen beschrieben werden, wobei die maximale Dichte der 20 Messwerte umfassenden Isotherme nur $\rho = 5,56 \text{ kg m}^{-3}$

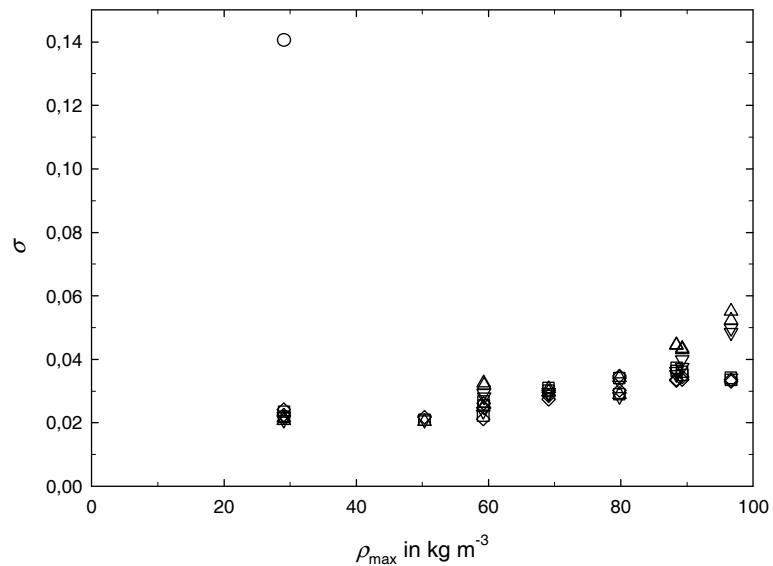


Abbildung 4.17: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für n-Butan bei 423,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1n, Tabelle A.12). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$).

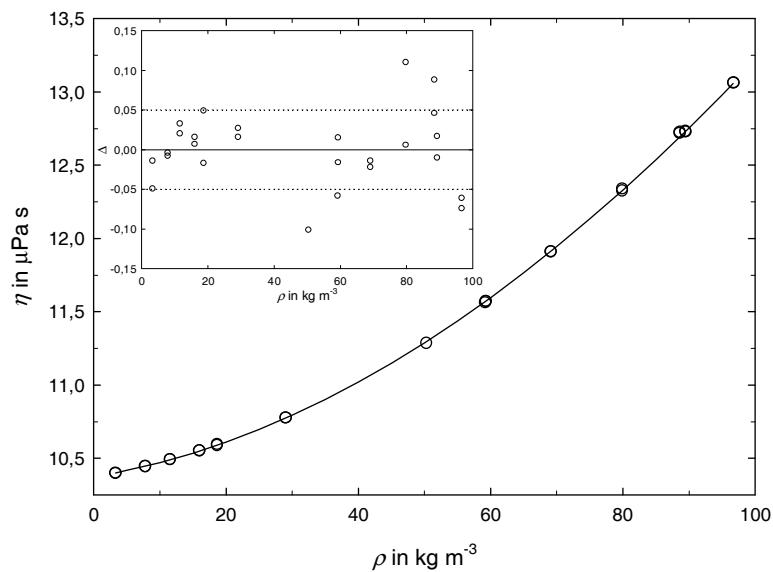


Abbildung 4.18: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für n-Butan bei 423,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 3. Grades ($n = 3$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1n (Tabelle A.12); —, kubische Ausgleichsfunktion. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

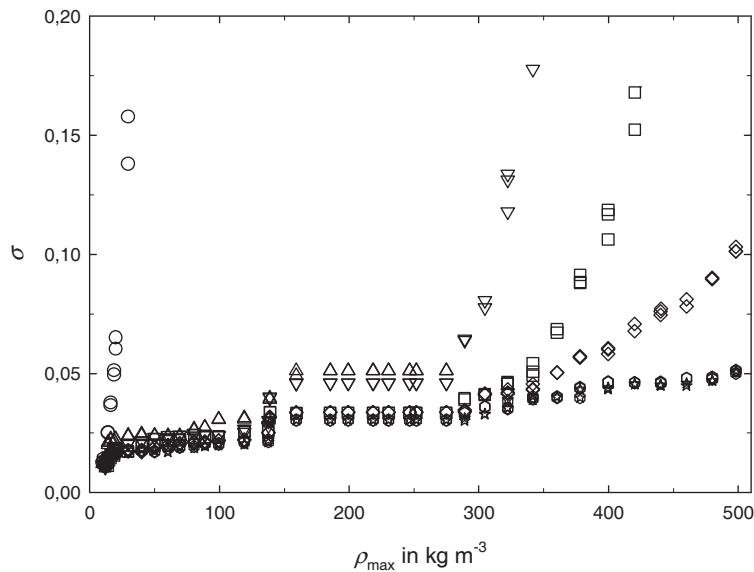


Abbildung 4.19: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für *n*-Butan bei 428,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1n, Tabelle A.13). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$); \square , Polynom 6. Grades ($n = 6$); \star , Polynom 7. Grades ($n = 7$).

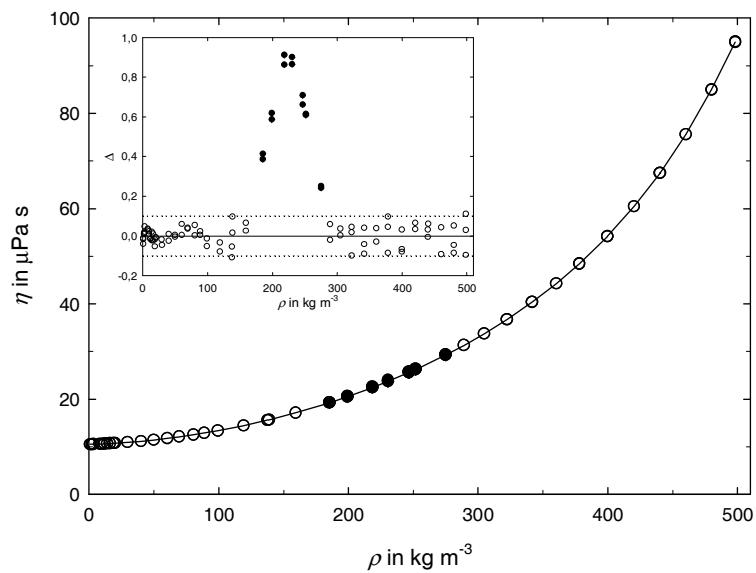


Abbildung 4.20: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für *n*-Butan bei 428,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 6. Grades ($n = 6$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1n (Tabelle A.13); \bullet , durch das nahe kritische Gebiet geprägte Daten; —, Polynom 6. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

beträgt. Die Abweichungen der Viskositätsdaten, mit Ausnahme eines vom Gleiteffekt beeinflussten Messpunktes, von den mit der Ausgleichsfunktion berechneten Werten übersteigen nicht $\pm 0,04\%$. Die Ausgleichsgerade ist durch einen negativen Anstieg charakterisiert, d. h. der Wert des Koeffizienten für die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 ist kleiner Null, was im folgenden Absatz noch näher diskutiert wird.

In Tabelle 4.5 sind für die Viskositätsdaten der sieben Isothermen die Koeffizienten η_j der jeweils als angemessen ausgewählten polynomischen Ausgleichsfunktion gemäß Gleichung 4.5 zusammen mit ihren Standardabweichungen s.d. η_j und der gewichteten Standardabweichung σ aufgeführt. Die Tabelle verdeutlicht, dass die Werte sowohl für den Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 als auch für den Koeffizienten der Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 mit ansteigender Temperatur zunehmen. Bemerkenswert sind dabei die negativen Werte für den Koeffizienten η_1 bei den niedrigsten Temperaturen. In Abschnitt 4.4.2 wurden für Stickstoff bereits der reduzierte zweite Viskositätsvirialkoeffizient B_η^* und dessen Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T^* diskutiert. Für die Messungen an n-Butan im Temperaturbereich $298,15 \leq T/K \leq 448,15$ resultieren, unter Nutzung des Wertes für die Potenzialtiefe $\varepsilon/k_B = 280,51$ K aus Referenz 93, reduzierte Temperaturen im Bereich $1,06 \leq T^* \leq 1,60$. Nach der Rainwater-Friend-Theorie [75] steigen die Werte für B_η^* mit zunehmender reduzierter Temperatur bis $T^* \approx 2$ an. Mit dem Skalenfaktor der Länge $\sigma = 0,57335$ nm, ebenfalls aus Referenz 93 entnommen, ergibt sich mit den η_0 - und η_1 -Werten der Tabelle 4.5 folgender Bereich für den reduzierten zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten: $-0,74 \leq B_\eta^* \leq +0,40$. Eine Ausnahme im Hinblick auf einen stetigen Anstieg von B_η^* bildet der Wert bei 448,15 K; er liegt mit 0,39 etwas tiefer als der bei 428,15 K. Die Werte für den Koeffizienten η_2 in Tabelle 4.5 wachsen mit zwei Ausnahmen (323,15 K und 428,15 K) ebenfalls mit steigender Temperatur an, wobei für die Isotherme 428,15 K zu berücksichtigen ist, dass aus dem Bereich $0,81 < \delta < 1,21$ keine Messpunkte in die Regression eingeschlossen wurden. Die gewichtete Standardabweichung σ beträgt für die polynomischen Ausgleichsfunktionen der fünf unterkritischen Isothermen maximal 0,047 und für die der beiden überkritischen Isothermen maximal 0,059.

4.6 Isobutan

Die simultanen Viskositäts- und Dichtemessungen an Isobutan wurden an einer Probe der Gerling Holz & Co. (GHC) Handels GmbH, Hamburg, durchgeführt. Die Reinheit der Probe ist mit einem Molenbruch von $x_{i-C_4H_{10}} \geq 0,9999$ (Isobutan 4.0) zertifiziert (Verunreinigungen nach Angaben der GHC Handels GmbH: $x_{N_2} \leq 20 \cdot 10^{-6}$, $x_{O_2} \leq 5 \cdot 10^{-6}$, $x_{H_2O} \leq 3 \cdot 10^{-6}$, $x_S \leq 1 \cdot 10^{-6}$, $x_{C_nH_m} \leq 90 \cdot 10^{-6}$).

Vier unterkritische Isothermen bei 298,15 K, 348,15 K, 373,15 K und 405,15 K mit Drücken bis zu 93 % des Sättigungsdampfdrucks sowie fünf überkritische Isothermen bei 410,15 K, 423,15 K, 448,15 K, 473,15 K und 498,15 K mit Drücken bis zu 30 MPa wurden vermesssen, wobei der erste Messpunkt stets beim höchsten Druck aufgenommen und der Druck danach schrittweise zwischen den Messpunkten verringert wurde. Im Messpunkt wurden Dekrement und Frequenz der gedämpften Schwingung (s. Abschnitt 4.1) mit jeweils einem der drei

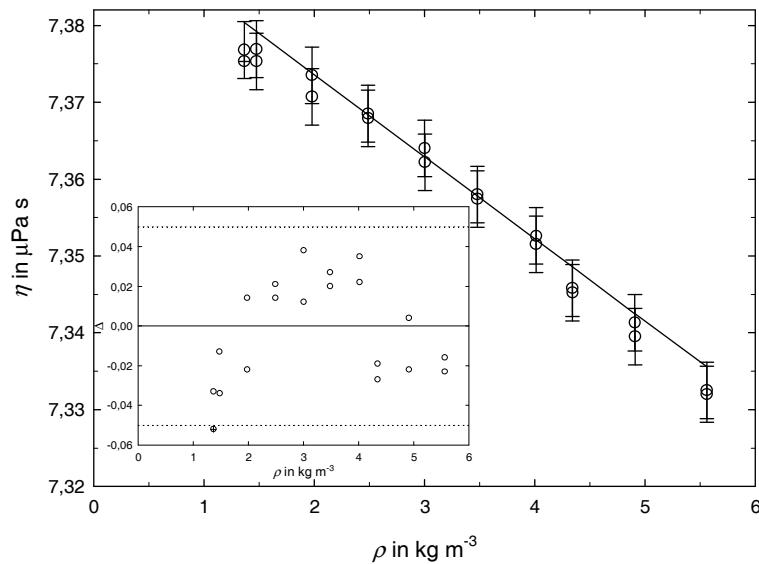


Abbildung 4.21: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für n-Butan bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 1. Grades ($n = 1$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1n (Tabelle A.8); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, lineare Ausgleichsfunktion. Fehlerbalken: $\pm 0,05\%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

Tabelle 4.5: Koeffizienten der Gleichung 4.5 für die Viskositätsmessungen an n-Butan.

T K	n	ρ_{max} kg m^{-3}	$\eta_0 \pm \text{s.d.} \eta_0$ $\mu\text{Pa s}$	$\eta_1 \pm \text{s.d.} \eta_1$ $\mu\text{Pa s}$	$\eta_2 \pm \text{s.d.} \eta_2$ $\mu\text{Pa s}$	$\eta_3 \pm \text{s.d.} \eta_3$ $\mu\text{Pa s}$
			$\eta_4 \pm \text{s.d.} \eta_4$ $\mu\text{Pa s}$	$\eta_5 \pm \text{s.d.} \eta_5$ $\mu\text{Pa s}$	$\eta_6 \pm \text{s.d.} \eta_6$ $\mu\text{Pa s}$	σ (gewichtet)
298,15	1	5,56	$7,395 \pm 0,001$	$-2,437 \pm 0,072$		
323,15	2	10,98	$8,002 \pm 0,001$	$-1,354 \pm 0,126$	$7,866 \pm 2,360$	
348,15	2	19,59	$8,598 \pm 0,002$	$-0,082 \pm 0,109$	$8,223 \pm 1,060$	
373,15	2	33,48	$9,210 \pm 0,001$	$0,442 \pm 0,045$	$11,165 \pm 0,307$	
423,15	3	96,66	$10,378 \pm 0,004$	$1,635 \pm 0,092$	$11,930 \pm 0,499$	$-1,960 \pm 0,748$
428,15	6	498,2	$10,505 \pm 0,002$	$1,868 \pm 0,051$	$11,331 \pm 0,306$	$-2,286 \pm 0,698$
448,15	6	478,9	$10,987 \pm 0,004$	$1,892 \pm 0,079$	$13,722 \pm 0,429$	$-8,482 \pm 0,927$
298,15						$0,025$
323,15						$0,027$
348,15						$0,031$
373,15						$0,032$
423,15						$0,050$
428,15			$3,568 \pm 0,700$	$-2,289 \pm 0,315$	$0,761 \pm 0,053$	$0,052$
448,15			$9,317 \pm 0,926$	$-4,591 \pm 0,430$	$1,098 \pm 0,075$	$0,059$

Schwingdrähte 1, 2 oder 3 bestimmt und im Anschluss die Dichte durch Wägungen mit einem Silizium-Einkristall-Senkkörper in der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage ermittelt. Der Wechsel des Senkkörpermaterials im Vergleich zu den Messungen an n-Butan ist aufgrund der Molekülgröße von untergeordneter Bedeutung. Die aufgenommenen Messpunkte sind im Anhang A.4 (Tabellen A.16 bis A.24) dieser Arbeit aufgeführt.

Im Gegensatz zu Helium und Stickstoff, aber analog zu n-Butan, wurden bei der Auswertung der Viskositätsmessungen an Isobutan die experimentell bestimmten Dichten verwendet. Die ebenfalls schlechte experimentelle Datensituation für die Dichte von Isobutan führt dazu, dass für einige der in dieser Arbeit untersuchten Bereiche keine zuverlässigen Referenzwerte mit der Zustandsgleichung von Bucker und Wagner [69] berechnet werden können. Die Datensituation für Isobutan wird im Gegenteil mit den Dichtedaten dieser Arbeit deutlich verbessert. Eine Einschränkung resultiert allerdings aus der Verwendung der experimentellen Daten bei kleinen Dichten unterhalb 10 kg m^{-3} , da in diesem Bereich die Unsicherheit der Dichtemessung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage zunimmt und somit eine größere Streuung zu erwarten ist.

4.6.1 Ergebnisse der Dichtemessungen an Isobutan

Abbildung 4.22 illustriert die Zuordnungsfehler $(\partial \rho / \partial p)_T \Delta p \rho^{-1}$ und $(\partial \rho / \partial T)_p \Delta T \rho^{-1}$ in Abhängigkeit von der Dichte. Ihr Beitrag zur Gesamtunsicherheit der Dichtemessung gemäß Gleichung 3.40, $(\Delta \rho / \rho)_{\text{ges}}$, resultiert aus den Unsicherheiten der Druckmessung Δp und der Temperaturmessung ΔT . Beide Zuordnungsfehler haben für die sieben Isothermen 298,15 K, 348,15 K, 373,15 K, 423,15 K, 448,15 K, 473,15 K und 498,15 K keinen merklichen Einfluss auf die Gesamtunsicherheit der Dichtemessung. Für die übrigen beiden Isothermen vergrößern sich die Zuordnungsfehler aber stark, was auf die großen Werte für die isotherme Kompressibilität $(\partial \rho / \partial p)_T$ und für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten $(\partial \rho / \partial T)_p$ nahe der Phasengrenze bei 405,15 K bzw. nahe der kritischen Dichte bei 410,15 K zurückzuführen ist. Zur Berechnung der Werte für die beiden Differenzialquotienten wurde das Programm REFPROP (Lemmon *et al.* [70]), dem die Gleichung von Bucker und Wagner [69] zugrunde liegt, genutzt. Mit $(\partial \rho / \partial p)_T = 1802 \text{ kg m}^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ und $(\partial \rho / \partial T)_p = -111,4 \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ für die Isotherme 410,15 K bei der kritischen Dichte $\rho_c = 225,5 \text{ kg m}^{-3}$ resultiert unter Annahme einer Unsicherheit im Druck von $\Delta p = 100 \text{ Pa}$ oder in der Temperatur von $\Delta T = 10 \text{ mK}$ für die Unsicherheit in der Dichte $1,8 \text{ kg m}^{-3}$ bzw. $0,80 \%$. Die in Abbildung 4.22 dargestellten Extremwerte für die Zuordnungsfehler in Druck und Temperatur, $+1,58 \%$ bzw. $-1,11 \%$, ergeben nach Gleichung 3.40 einen Anstieg der Gesamtunsicherheit auf bis zu $1,93 \%$ für die Dichtebestimmung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage und damit eine deutliche Erhöhung nahe der Phasengrenze und speziell im nahe kritischen Bereich.

Abbildung 4.23 veranschaulicht, ergänzend zum Einfluss der Zuordnungsfehler für Druck und Temperatur, die Auswirkung möglicher Verunreinigungen in der eingesetzten Probe von Isobutan auf die Gesamtunsicherheit der $p\rho T$ -Daten für die nahe kritische Isotherme 410,15 K. In der Abbildung beziehen sich die dargestellten Abweichungen auf Dichten für reines Isobutan, die nach der Zustandsgleichung von Span und Wagner [90] berechnet wurden. Die

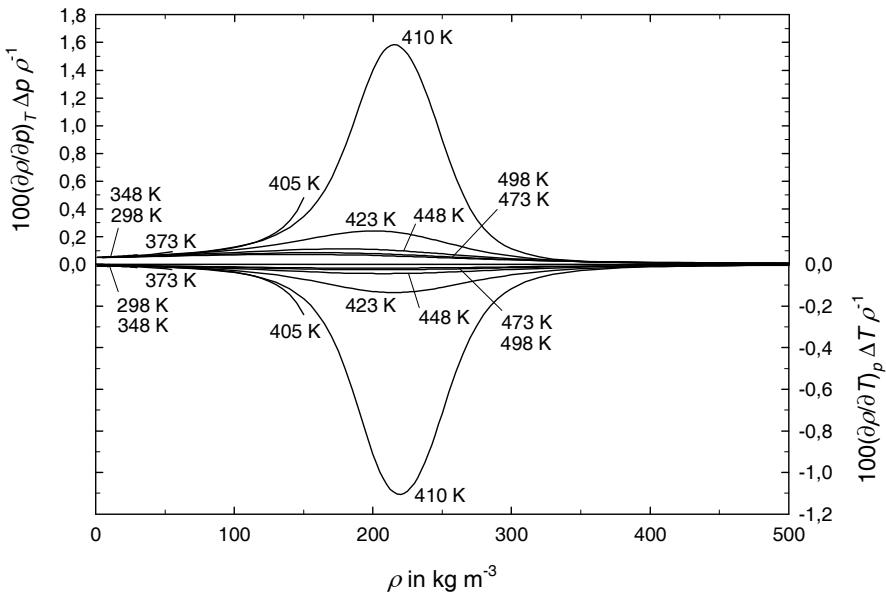


Abbildung 4.22: Zuordnungsfehler der experimentell bestimmten Größen Druck und Temperatur in Abhängigkeit von der Dichte für die untersuchten Isothermen von Isobutan, berechnet nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69].

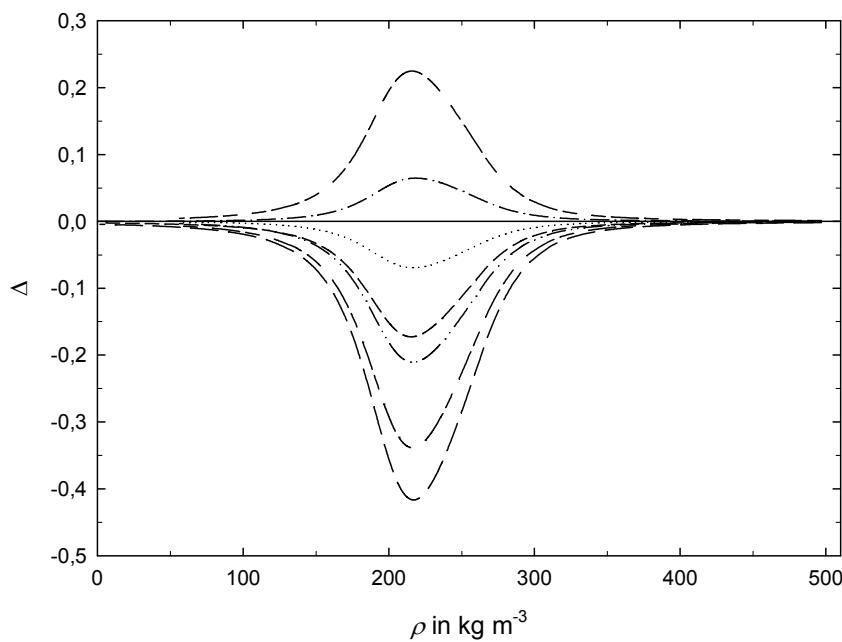


Abbildung 4.23: Vergleich berechneter Dichtewerte für verunreinigte Proben von Isobutan (Gleichung von Kunz und Wagner [89]) bei 410,15 K mit Werten, die nach der Zustandsgleichung von Span und Wagner [90] für reines Isobutan berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{kor,unrein}} - \rho_{\text{kor,rein}}) / \rho_{\text{kor,rein}}$. —, $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 90 \cdot 10^{-6}$; —, $x_{\text{C}_3\text{H}_8} = 90 \cdot 10^{-6}$; —·—, $x_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = 90 \cdot 10^{-6}$; ——, $x_{\text{i-C}_5\text{H}_{12}} = 90 \cdot 10^{-6}$; -·-, $x_{\text{N}_2} = 20 \cdot 10^{-6}$; ···, $x_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}$; —, GHC Handels GmbH Isobutan 4.0 ($x_{\text{N}_2} = 15 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{S}} = 0 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 22 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8} = 25 \cdot 10^{-6}$, $x_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = 30 \cdot 10^{-6}$).

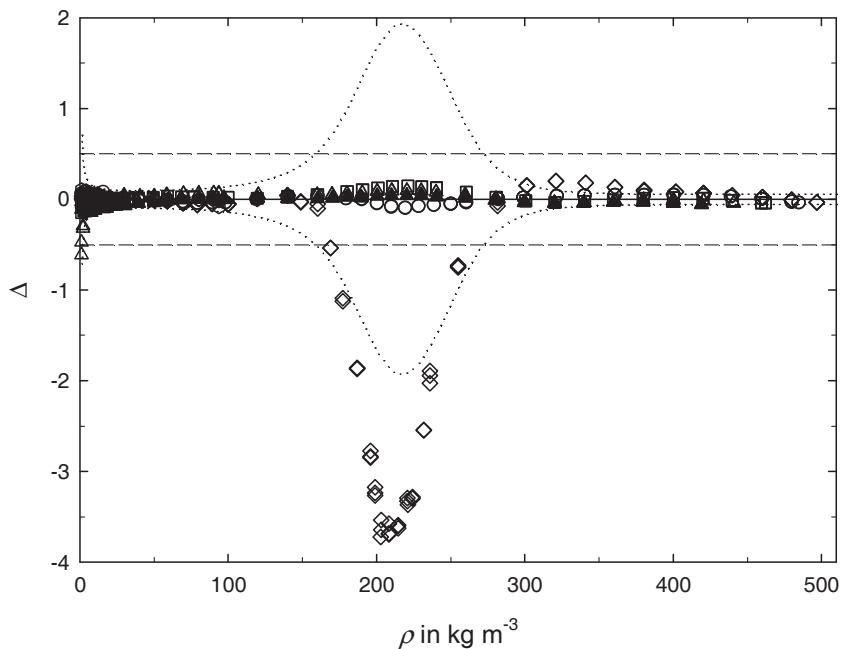


Abbildung 4.24: Vergleich von experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit für Isobutan bei verschiedenen Temperaturen mit Werten ρ_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \triangledown , 348,15 K; \star , 373,15 K; \circ , 405,15 K; \diamond , 410,15 K; \circ , 423,15 K; \square , 448,15 K; \triangle , 473,15 K; \blacktriangle , 498,15 K. $\cdots\cdots$, Unsicherheit der Dichtemessung bei 410,15 K; $---$, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

Dichten für die hypothetisch verunreinigten Proben von Isobutan wurden mit der GERG-2008-Zustandsgleichung von Kunz und Wagner [89] ermittelt. Analog zum Vorgehen bei n-Butan wurden Dichten für Proben berechnet, die mit den nach der Spezifikation der Lieferfirma GHC Handels GmbH größtmöglichen Anteilen der einzelnen Spezies separat verunreinigt sind. Schließlich wurde die Dichte für eine Probe von Isobutan 4.0 ermittelt, bei der die Molenbrüche x_i für die Verunreinigungen möglichst groß gewählt wurden, aber gleichzeitig so, dass $\sum x_i = 1$ gegeben ist (s. Bildunterschrift der Abbildung 4.23). Aus der Abbildung geht hervor, dass für eine Verunreinigung mit höheren Alkanen wie z. B. Isopentan systematische positive Abweichungen bis zu 0,22 % auftreten. Dagegen resultieren für eine Verunreinigung mit niedrigeren Alkanen wie z. B. Ethan und Propan negative Abweichungen bis zu 0,42 % und 0,17 %. Da die Reinheit der in der Praxis gelieferten Proben meist höher ist als die in der Spezifikation der Lieferfirma angegebene (s. Abschnitt 4.5.1), kann die maximale Abweichung von $-0,34\%$ für die angenommene verunreinigte Probe Isobutan 4.0 als etwas zu hoch eingestuft werden. Nach Abbildung 4.23 ist der Einfluss von Verunreinigungen auf die Dichtebestimmung im nahe kritischen Bereich ziemlich groß, was der Forderung nach Proben sehr hoher Reinheit für die Messungen Nachdruck verleiht. Der maximale Beitrag von 0,34 % zur Gesamtunsicherheit der Dichtebestimmung als Folge von Verunreinigungen entspricht aber nur einem Sechstel des Beitrags für die Zuordnungsfehler in Druck und Temperatur.

In Abbildung 4.24 sind die Abweichungen der mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage bestimmten Dichtedaten für die neun an Isobutan aufgenommenen Isothermen von Werten dargestellt, die mit der thermodynamischen Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur berechnet wurden. Der GÜL-

tigkeitsbereich dieser Zustandsgleichung erstreckt sich von der Temperatur am Tripelpunkt ($T_{\text{tr},i-\text{C}_4\text{H}_{10}} = 113,73 \text{ K}$) bis 575 K und bis zu Drücken von 35 MPa. Die Autoren gaben die Unsicherheit der Dichteberechnung aus Druck und Temperatur für Temperaturen bis 340 K und Drücke bis 12 MPa mit 0,02 % an, basierend auf Messungen von Glos *et al.* [91, 94] in diesem Zustandsbereich. Der verbleibende unterkritische Bereich ist durch Unsicherheiten von maximal 0,15 % charakterisiert. Für den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich $T > T_c$ sind Unsicherheiten von 0,5 % ($T \leq 420 \text{ K}$), 0,15 % ($420 < T/\text{K} \leq 450$) und 0,4 % ($450 < T/\text{K} \leq 600$) zu erwarten. Im nahe kritischen Gebiet ist die Unsicherheit im Druck mit 0,5 % charakterisiert. In der Publikation von Bücker und Wagner sind die aktuellen kritischen Parameter für Isobutan aufgeführt (s. Tabelle 4.1). In Abbildung 4.24 sind zusätzlich die Unsicherheit der Dichtemessung bei 410,15 K (s. Abbildung 4.22) und die für die Isotherme 410,15 K bei überkritischen Drücken geschätzte Unsicherheit (0,5 %) der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner wiedergegeben. Die Abweichungen der experimentellen Daten von den mit der Zustandsgleichung berechneten Werten betragen für die Isotherme 298,15 K maximal $-0,11\%$ bei $\rho = 3,00 \text{ kg m}^{-3}$ und liegen damit innerhalb der Unsicherheit der Ein-Senk-körper-Dichtemessanlage. Für die Zustandsgleichung beträgt die Unsicherheit allerdings nur 0,02 % in diesem Bereich. Die Dichtemesswerte bei 348,15 K, 373,15 K und 405,15 K werden, mit Ausnahme von vier Messpunkten für die Isotherme 348,15 K (bis zu $-0,14\%$ bei Dichten $\rho \leq 4,12 \text{ kg m}^{-3}$), innerhalb der Unsicherheit der Zustandsgleichung für diesen Bereich (0,1 %) beschrieben. Die Abweichungen der Dichtedaten für die Isotherme 410,15 K betragen dagegen im Bereich $169 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 255$ bis zu $-3,72\%$. Für die Isothermen 423,15 K und 448,15 K ergeben sich ebenfalls im nahe kritischen Gebiet die größten Abweichungen. Diese sind mit $-0,10\%$ bzw. $+0,15\%$ allerdings um mehr als eine Größenordnung niedriger und liegen innerhalb der Unsicherheit der Zustandsgleichung. Die Dichtemesswerte für die beiden höchsten Isothermen 473,15 K und 498,15 K werden bis auf zwei Messpunkte bei 473,15 K und der niedrigsten Dichte innerhalb der Unsicherheit der Zustandsgleichung (0,4 %) beschrieben. Für Dichten $\rho > 10 \text{ kg m}^{-3}$ betragen die größten Abweichungen $+0,10\%$ (473,15 K und $\rho = 220 \text{ kg m}^{-3}$) bzw. $-0,06\%$ (498,15 K und $\rho = 419 \text{ kg m}^{-3}$).

Wie im Fall von n-Butan werden die experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit im unten folgenden Abschnitt 5.2 mit weiteren Zustandsgleichungen sowie mit anderen experimentellen Daten aus dem Schrifttum verglichen.

4.6.2 Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Isobutan

Analog zum Vorgehen für n-Butan (s. Abschnitt 4.5.2) wurde zuerst ein Doppelpolynom in reziproker Temperatur τ und reduzierter Dichte δ an die nicht exakt isotherm gemessenen $\eta T \rho$ -Daten der neun Messreihen für Isobutan angepasst. Abbildung 4.25 illustriert die Abweichungen der experimentellen Daten von den Werten, die unter Nutzung des gemäß Gleichung 4.1 mit $m = 3$ und $n = 6$ generierten Doppelpolynoms berechnet werden. Die Abweichungen betragen maximal $\pm 0,30\%$ mit Ausnahme eines Messpunktes für die Isotherme 498,15 K bei $97,0 \text{ kg m}^{-3}$ ($+0,40\%$). In diesem Zusammenhang ist noch darauf hinzuweisen, dass die Viskositätsdaten für die Isotherme 410,15 K im nahe kritischen Dichtebereich $187 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 255$ nicht für die Generierung des Doppelpolynoms genutzt wurden. Sie

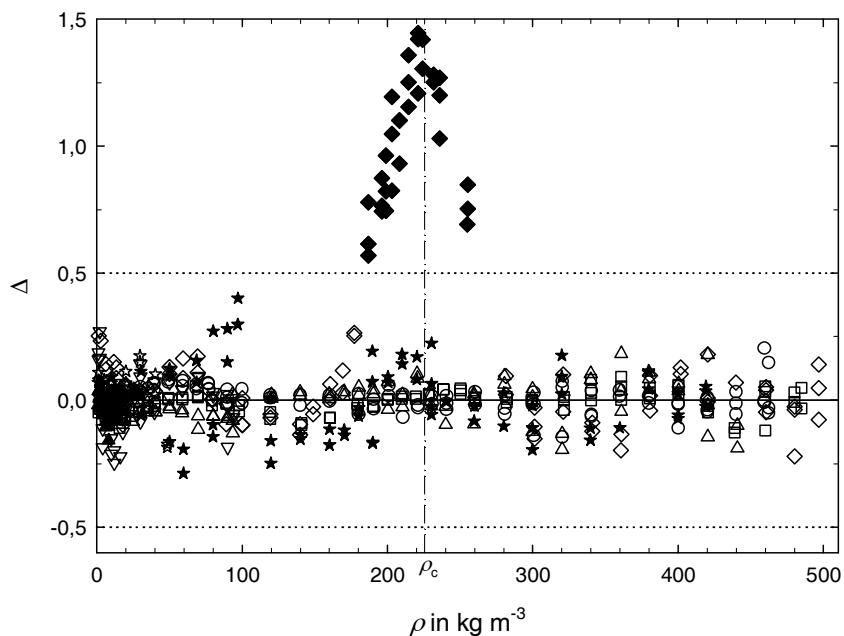


Abbildung 4.25: Vergleich der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan mit Werten, die mit einem Doppelpolynom in reziproker Temperatur und reduzierter Dichte mit $m = 3$ und $n = 6$ in Gleichung 4.1 berechnet wurden. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \blacktriangle , 348,15 K; \star , 373,15 K; \triangledown , 405,15 K; \diamond , 410,15 K; \blacklozenge , 410,15 K (durch das nahe kritische Gebiet geprägte Daten, nicht in der Korrelation berücksichtigt); \square , 423,15 K; \circ , 448,15 K; \triangle , 473,15 K; \star , 498,15 K.

weichen mit bis zu $+1,44\%$ deutlich weiter von den mit dem Doppelpolynom berechneten Werten ab. Diese Vergrößerung ist der kritischen Erhöhung der Viskosität im nahe kritischen Gebiet zuzuordnen. Das erhaltene Doppelpolynom wurde dazu genutzt, zuverlässige Werte für den Differenzialquotienten $(\partial\eta/\partial T)_\rho$ zur Korrektur der ursprünglichen Viskositätsmesswerte auf die nominelle Temperatur der Isothermen gemäß Gleichung 4.3 zu erhalten. Dazu wurden die Korrelationsgleichung des Doppelpolynoms nach der reziprok reduzierten Temperatur τ differenziert sowie τ und δ entreduziert. Die auf nominelle Isothermen korrigierten Viskositätsdaten sind in den Messwerttabellen des Anhangs A.4 enthalten.

Die korrigierten Viskositätsdaten für die neun Isothermen dieser Arbeit werden jeweils mit einem an die experimentellen Daten angepassten Polynom eines bestimmten Grades in der reduzierten Dichte δ gemäß Gleichung 4.5 angemessen wiedergegeben. Die gewichtete Standardabweichung σ wurde dabei als Qualitätskriterium für die Güte der Wiedergabe herangezogen. Die experimentellen Viskositätsdaten wurden analog der für n-Butan (s. Abschnitt 4.5.2) beschriebenen Vorgehensweise ausgewertet. Die Ergebnisse für eine untermkritische (373,15 K) und eine überkritische (410,15 K) Isotherme werden in diesem Abschnitt diskutiert, die für die übrigen sieben Isothermen sind im Anhang (s. Abschnitt A.7) enthalten.

In Abbildung 4.26 ist die gewichtete Standardabweichung σ in Abhängigkeit von der maximalen Dichte ρ_{max} für polynomische Ausgleichsfunktionen bis zu $n = 4$ in Gleichung 4.5 bei der Anpassung an die Viskositätsdaten für die untermkritische Isotherme 373,15 K dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass weder ein lineares noch ein quadratisches Polynom die experimen-

stellen Daten bis zur höchsten Dichte $\rho = 48,6 \text{ kg m}^{-3}$ angemessenen beschreiben kann. Das kleine Diagramm in Abbildung 4.27 illustriert, dass die Abweichungen der experimentellen Viskositätsdaten von den Werten, die mit dem gewählten kubischen Polynom berechnet werden, maximal $\pm 0,03\%$ mit Ausnahme eines Messpunktes bei $\rho = 40,1 \text{ kg m}^{-3}$ ($-0,05\%$) betragen.

Abbildung 4.28 zeigt die Werte für die gewichtete Standardabweichung σ in Abhängigkeit von der maximalen Dichte für polynomische Ausgleichsfunktionen verschiedenen Grades gemäß Gleichung 4.5, die bei der Anpassung der an die experimentellen Daten der überkritischen Isotherme 410,15 K erhalten wurden. Für Dichten $\rho \leq 440 \text{ kg m}^{-3}$ werden die experimentellen Viskositätsdaten mit einem Polynom 7. Grades angemessen beschrieben. Wenn die Messpunkte bis zur höchsten Dichte $\rho = 497 \text{ kg m}^{-3}$ eingeschlossen werden, ergeben sich nach Abbildung 4.28 für die Polynome 6. und 7. Grades nahezu identische Werte für die gewichtete Standardabweichung σ , für das Polynom 8. Grades aber ein kleinerer Wert für σ . Unter Berücksichtigung, dass das Polynom 6. Grades für den Koeffizienten der Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 ein plausibles Resultat im Hinblick auf die Abstufung der η_1 -Werte für die anderen Isothermen liefert, wurde dieses Polynom trotzdem als angemessen für die Beschreibung der experimentellen Viskositätsdaten dieser Isotherme ausgewählt. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass aus dem nahe kritischen Gebiet mit der reduzierten Dichte $0,82 < \delta < 1,14$, das einem Dichtebereich $185 < \rho/\text{kg m}^{-3} < 257$ entspricht, keine experimentellen Viskositätsdaten für die Anpassung des Polynoms berücksichtigt wurden. Diese Daten sind in Abbildung 4.29 dementsprechend gekennzeichnet. Ihre Abweichungen von den Werten, die mit dem gewählten Polynom 6. Grades berechnet wurden, betragen bis zu $+1,39\%$ und werden als Indiz für eine Erhöhung der Viskosität im nahe kritischen Bereich gewertet. Im übrigen Dichtebereich ist der Großteil der Messpunkte für die Viskosität durch Abweichungen von den berechneten Werten des Polynoms 6. Grades innerhalb $\pm 0,15\%$ charakterisiert; nur vereinzelt und über den gesamten Dichtebereich verteilt treten größere Abweichungen bis zu $\pm 0,22\%$ von den berechneten Werten auf.

Für die Viskositätsdaten der neun untersuchten Isothermen an Isobutan sind die Koeffizienten η_j der jeweils als angemessen betrachteten polynomischen Ausgleichsfunktion gemäß Gleichung 4.5 und ihre Standardabweichungen s.d. $_{\eta_j}$ sowie die gewichtete Standardabweichung σ in Tabelle 4.6 angegeben. Die Tabelle verdeutlicht, dass die experimentellen Viskositätsdaten der vier untermkritischen Isothermen mit Polynomen maximal 3. Grades ($n = 3$ in Gleichung 4.5) angemessen beschrieben werden können, während zur Anpassung an die Viskositätsdaten für die fünf überkritischen Isothermen Polynome 6. Grades aufgrund des größeren untersuchten Dichtebereiches (z. B. höchste Dichte $\rho = 497 \text{ kg m}^{-3}$ für die Isotherme 410,15 K) notwendig sind. Die gewichtete Standardabweichung σ besitzt für die Isothermen 405,15 K, 410,15 K und 498,15 K mit 0,105, 0,103 bzw. 0,147 vergleichsweise hohe Werte und beträgt für die übrigen Isothermen maximal 0,057. Hierzu ist anzumerken, dass bei den Messungen für die Isotherme 405,15 K die Phasengrenze im nahe kritischen Gebiet angenähert und dass mit der Isotherme 498,15 K bei einer für die Apparatur sehr hohen Tem-

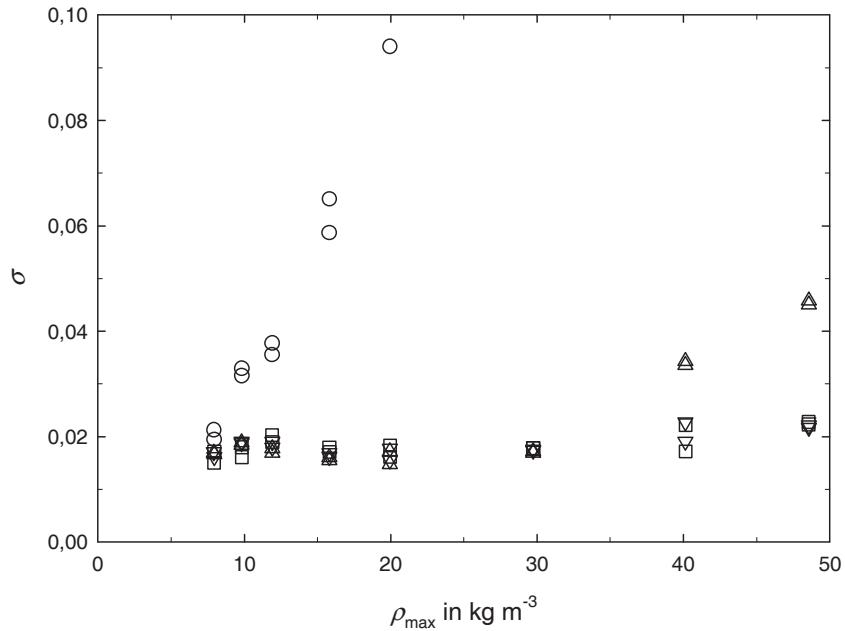


Abbildung 4.26: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 373,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1, Tabelle A.18). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$).

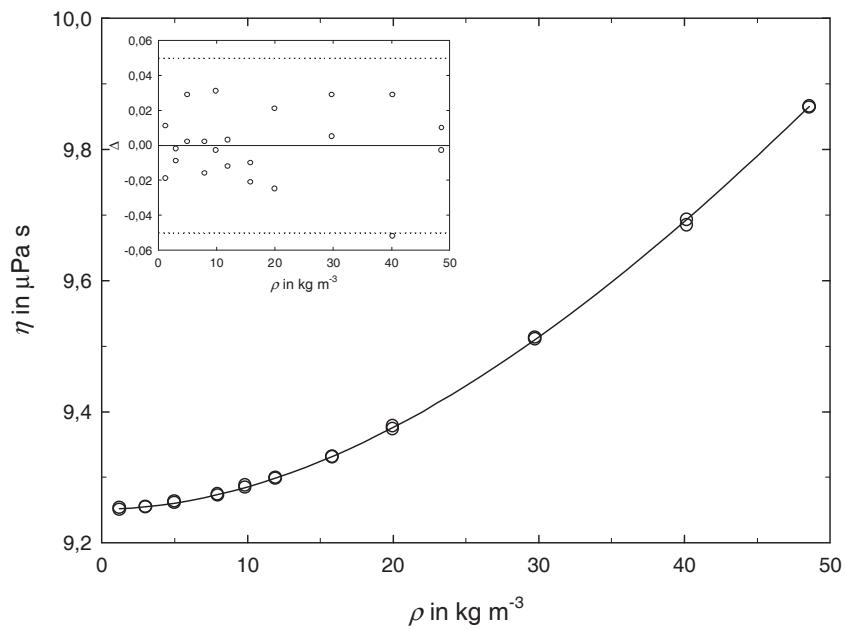


Abbildung 4.27: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 373,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 3. Grades ($n = 3$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1 (Tabelle A.18); —, kubische Ausgleichsfunktion. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

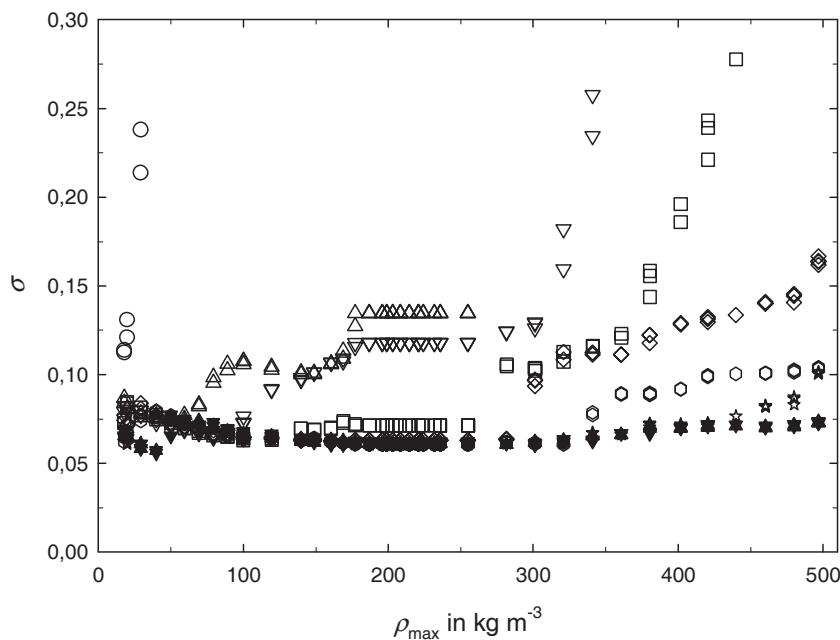


Abbildung 4.28: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 410,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1, Tabelle A.20). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$); \circ , Polynom 6. Grades ($n = 6$); \star , Polynom 7. Grades ($n = 7$); \blacktriangle , Polynom 8. Grades ($n = 8$); \blacktriangledown , Polynom 9. Grades ($n = 9$).

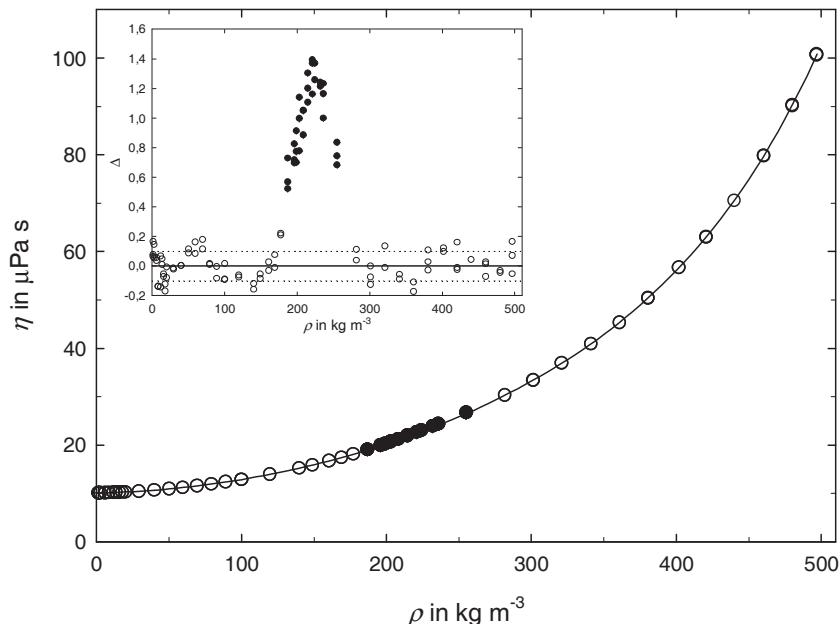


Abbildung 4.29: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 410,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 6. Grades ($n = 6$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1 (Tabelle A.20); \bullet , durch das nahe kritische Gebiet geprägte Daten; —, Polynom 6. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

peratur gemessen wurde. Der erhöhte σ -Wert für die erste überkritische Isotherme 410,15 K resultiert aus den Messungen nahe der kritischen Temperatur. Sowohl die Werte für den Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 als auch für den Koeffizienten der Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 wachsen mit ansteigender Temperatur. Auf die negativen η_1 -Werte für die Isothermen 298,15 K und 348,15 K wird ausdrücklich hingewiesen, da aus diesen negative Werte für den reduzierten zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten B_η^* , wie im Fall von n-Butan (s. Abschnitt 4.5.2), resultieren. Für die beiden Isothermen 298,15 K und 348,15 K ergeben sich mit der Definition von T^* in Abschnitt 4.4.2 und unter Nutzung eines Wertes für die Potenzialtiefe $\varepsilon/k_B = 307,55$ K aus Referenz 95 reduzierte Temperaturen $T^* = 0,97$ bzw. $T^* = 1,13$, die im Bereich $T^* < 1,25$ liegen, in dem nach der Rainwater-Friend-Theorie [75] auch negative B_η^* -Werte zu erwarten sind. Mit dem ebenfalls in Referenz 95 gegebenen Wert $\sigma = 0,46445$ nm konnten dann die Werte für den zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten B_η^* berechnet werden. Insgesamt steigen im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 298,15 K ($T^* = 0,97$) bis zu 498,15 K ($T^* = 1,62$) die B_η^* -Werte von $-0,58$ auf $+0,88$ an, was für $T^* < 2$ nach der Rainwater-Friend-Theorie zu erwarten ist.

Tabelle 4.6: Koeffizienten der Gleichung 4.5 für die Viskositätsmessungen an Isobutan.

T K	n	ρ_{\max} kg m ⁻³	$\eta_0 \pm \text{s.d.} \eta_0$	$\eta_1 \pm \text{s.d.} \eta_1$	$\eta_2 \pm \text{s.d.} \eta_2$	$\eta_3 \pm \text{s.d.} \eta_3$
			μPa s	μPa s	μPa s	μPa s
298,15	1	7,98	$7,490 \pm 0,001$	$-1,964 \pm 0,026$		
348,15	3	28,71	$8,672 \pm 0,001$	$-1,183 \pm 0,109$	$25,621 \pm 2,074$	$-60,384 \pm 10,643$
373,15	3	48,56	$9,252 \pm 0,001$	$0,080 \pm 0,059$	$16,472 \pm 0,682$	$-16,673 \pm 2,121$
405,15	3	93,75	$9,986 \pm 0,004$	$0,886 \pm 0,112$	$13,873 \pm 0,698$	$-4,332 \pm 1,148$
410,15	6	496,8	$10,106 \pm 0,005$	$1,230 \pm 0,104$	$12,305 \pm 0,577$	$-3,762 \pm 1,247$
423,15	6	484,7	$10,392 \pm 0,002$	$1,455 \pm 0,032$	$13,353 \pm 0,175$	$-7,399 \pm 0,381$
448,15	6	462,3	$10,963 \pm 0,002$	$1,999 \pm 0,045$	$13,455 \pm 0,250$	$-8,448 \pm 0,554$
473,15	6	440,8	$11,536 \pm 0,003$	$2,300 \pm 0,062$	$13,458 \pm 0,359$	$-8,301 \pm 0,842$
498,15	6	419,1	$12,102 \pm 0,013$	$2,481 \pm 0,245$	$15,448 \pm 1,395$	$-16,810 \pm 3,210$
T K			$\eta_4 \pm \text{s.d.} \eta_4$	$\eta_5 \pm \text{s.d.} \eta_5$	$\eta_6 \pm \text{s.d.} \eta_6$	σ
			μPa s	μPa s	μPa s	(gewichtet)
298,15						0,011
348,15						0,023
373,15						0,022
405,15						0,105
410,15			$5,291 \pm 1,217$	$-3,207 \pm 0,544$	$0,963 \pm 0,090$	0,103
423,15			$8,844 \pm 0,382$	$-4,620 \pm 0,177$	$1,164 \pm 0,031$	0,036
448,15			$9,512 \pm 0,570$	$-4,680 \pm 0,272$	$1,137 \pm 0,049$	0,044
473,15			$8,687 \pm 0,919$	$-4,013 \pm 0,465$	$0,983 \pm 0,088$	0,057
498,15			$19,929 \pm 3,482$	$-10,362 \pm 1,772$	$2,290 \pm 0,340$	0,147

5 Vergleich der experimentellen Dichten für n-Butan und Isobutan mit Zustandsgleichungen

In den Abschnitten 4.5.1 und 4.6.1 wurden die experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit bereits Werten gegenübergestellt, die mit den aktuellen Referenzzustandsgleichungen für n-Butan und Isobutan von Bucker und Wagner [69] berechnet wurden. Für ihre weitere Bewertung ist es sinnvoll, auch Vergleiche mit berechneten Werten anderer in der Literatur verfügbarer Zustandsgleichungen durchzuführen. Hintergrund für die zusätzlichen Betrachtungen ist, dass ein Teil dieser Zustandsgleichungen für die Beurteilung der neuen Viskositätsdaten beim Vergleich mit Viskositätszustandsflächen des Schrifttums benötigt wird. Zum einen sind Viskositätszustandsflächen dadurch charakterisiert, dass sie in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte korreliert wurden, d. h., bei ihrer Generierung wurde eine verfügbare Zustandsgleichung genutzt, um aus den zusammen mit dem Viskositätskoeffizienten gemessenen experimentellen Werten für Druck und Temperatur Dichtewerte zu berechnen. So generierten Younglove und Ely [96] sowie Vogel *et al.* [93, 95] ihre Viskositätszustandsflächen für n-Butan und Isobutan unter Verwendung der jeweiligen Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96]. Zum anderen wird im Rahmen des *Friction-Theory*-Konzepts [97] die Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Druck korreliert, wobei unmittelbar auf eine thermodynamische Zustandsgleichung Bezug genommen wird. So verwendeten Quiñones-Cisneros und Deiters [98] im Fall von n-Butan die Zustandsgleichung von Span und Wagner [90] (s. Kapitel 6).

5.1 Zustandsgleichungen des Schrifttums und Vergleich mit Dichtedaten für n-Butan

Younglove und Ely [96] entwickelten am NBS eine modifizierte Benedict-Webb-Rubin-Zustandsgleichung für n-Butan und publizierten 1987 diese im Druck explizite Zustandsgleichung. Ihr Gültigkeitsbereich erstreckt sich vom Tripelpunkt bis zu Temperaturen von 600 K und Drücken bis zu 70 MPa. Als Unsicherheiten in der Dichte bei Temperaturen $T < T_c$ geben die Autoren 0,05 % für die flüssige und 0,4 % für die Dampfphase sowie bei Temperaturen $T > T_c$ schließlich 0,06 % an. Im nahe kritischen Gebiet schätzten sie die Unsicherheit in der Dichte mit 3,0 % und die im Druck mit 0,3 % ab. Zu den für die Erstellung der Zustandsgleichung genutzten Dichtedaten des Schrifttums sind keine Informationen in der Publikation von Younglove und Ely enthalten. Es gibt nur einen Verweis auf eine Monografie des NBS

von Haynes und Goodwin [99], in der experimentelle Daten für die thermodynamischen Eigenschaften von n-Butan aus dem Schrifttum bis 1982 zusammengestellt sind. Danach sollten Younglove und Ely alle Daten von Beattie *et al.* [100], aber auch die von Kay [101], Olds *et al.* [102] und Haynes [103] genutzt haben.

Um die Jahrtausendwende erstellten Miyamoto und Watanabe [104] unter Nutzung des Strukturoptimierungsverfahrens eine Zustandsgleichung in Form einer Fundamentalgleichung, explizit für die freie Helmholtz-Energie. Der Gültigkeitsbereich dieser Zustandsgleichung reicht von der Temperatur am Tripelpunkt bis 589 K und bis 69 MPa im Druck. Miyamoto und Watanabe gaben keine Unsicherheiten für ihre Zustandsgleichung an, sondern nur mittlere absolute Abweichungen im Druck p bzw. in der Dichte ρ für die als Primärdaten ausgewählte Resultate von Olds *et al.* [102] ($\pm 0,44\%$ in p für die Dampf- und die Gasphase, $\pm 0,80\%$ in ρ für die flüssige Phase), Haynes [103] ($\pm 0,23\%$ in ρ für die flüssige Phase) sowie Gupta und Eubank [105] ($\pm 0,21\%$ in p für die Dampfphase). Während Miyamoto und Watanabe mit den Werten von Gupta und Eubank neue Primärdaten nutzen konnten, berücksichtigten sie die früheren Dichtedaten von Beattie *et al.* [100] und Kay [101] nicht bei der Generierung ihrer Korrelation.

Im Rahmen eines Projektes zur simultanen Erstellung von strukturoptimierten Korrelationen für technische Anwendungen entwickelten Span und Wagner [90] Fundamentalgleichungen für Kohlenwasserstoffe, u. a. für n-Butan. Auf der Basis zuverlässiger experimenteller Daten erstreckt sich der Gültigkeitsbereich dieser in der Helmholtz-Energie expliziten Fundamentalgleichung vom Tripelpunkt bis zur maximalen Temperatur von 693 K und bis zu Drücken von 69 MPa. Zusätzlich zu den von Miyamoto und Watanabe [104] ausgewählten Daten bezogen Span und Wagner noch etwa ein Drittel der von Beattie *et al.* [100] publizierten Werte in ihren primären Datensatz ein. Span und Wagner schätzten keine Unsicherheiten für ihre Zustandsgleichung ab, sondern publizierten mittlere absolute Abweichungen in ρ für die ausgewählten Primärdaten: Beattie *et al.* [$\pm(0,065$ bis $0,120)\%$ für das überkritische Fluid], Olds *et al.* [102] [$\pm 0,096\%$ für die flüssige Phase, $\pm 0,272\%$ für die Dampfphase, $\pm(0,072$ bis $0,271)\%$ für das überkritische Fluid], Haynes [103] ($\pm 0,064\%$ für die flüssige Phase), Gupta und Eubank [105] [$\pm(0,074$ bis $0,083)\%$ für die Dampf- bzw. Gasphase].

Die thermodynamische Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69], für die der Gültigkeitsbereich und die Unsicherheiten in den verschiedenen Teilbereichen bereits in Abschnitt 4.5.1 diskutiert wurden, repräsentiert die Referenzkorrelation in der NIST-Datenbank REFPROP [70]. Zu den von Bücker und Wagner bei der Generierung ihrer Fundamentalgleichung ausgewählten $p\rho T$ -Daten ist im Vergleich zu den anderen Zustandsgleichungen noch anzumerken, dass für die flüssige Phase die experimentellen Daten von Haynes [103] durch die bereits in Abschnitt 4.5.1 erwähnten Daten von Glos *et al.* [91] sowie weitere von Golovskii *et al.* [106] (Daten veröffentlicht in Referenz 107) ersetzt wurden und dass zusätzlich zu den Daten von Beattie *et al.* [100], Olds *et al.* [102] sowie Gupta und Eubank [105] noch Daten von Beattie *et al.* [108], die unmittelbar das kritische Gebiet betreffen, in den primären Datensatz einbezogen wurden. Weitere spezielle Informationen zu experimentellen Dichtedaten des Schrifttums werden im Zusammenhang mit der unten folgenden Diskussion gegeben.

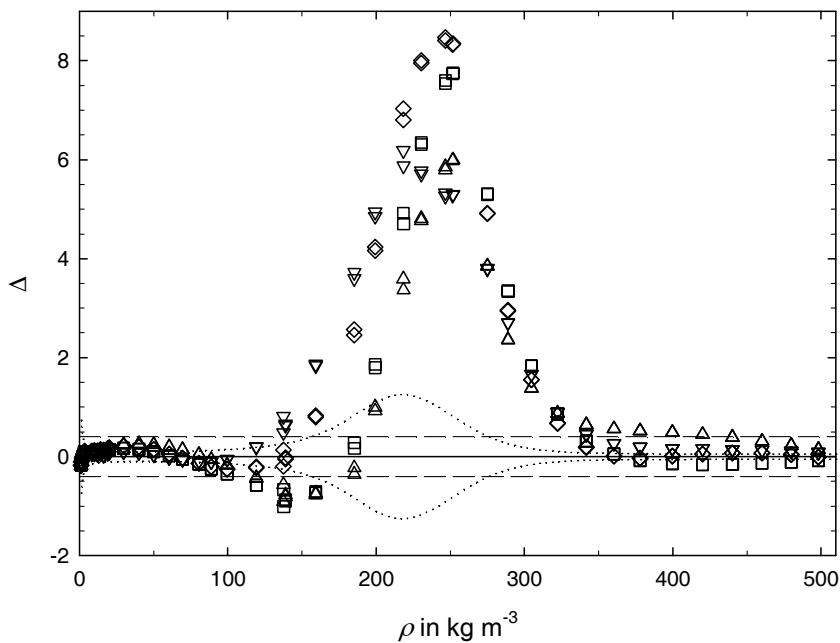


Abbildung 5.1: Vergleich von experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit für n-Butan bei 428,15 K mit Werten ρ_{kor} , die unter Nutzung verschiedener Zustandsgleichungen berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. \square , Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96]; \triangle , Zustandsgleichung von Miyamoto und Watanabe [104]; ∇ , Zustandsgleichung von Span und Wagner [90]; \diamond , Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69]. $\dots \dots$, Unsicherheit der Dichtemessung bei 428,15 K; — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

Die in Abschnitt 4.5.1 gezeigten großen Abweichungen der experimentellen Dichtedaten für die Isotherme 428,15 K von den für die Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechneten Werten (s. Abbildung 4.15) waren Anlass für weitere Betrachtungen. Die Unsicherheit der Dichtemessung dieser Arbeit im nahe kritischen Bereich beträgt unter Berücksichtigung der Zuordnungsfehler in Druck und Temperatur (s. Abbildung 4.13) sowie des Beitrags als Folge von Verunreinigungen der eingesetzten Probe (s. Abbildung 4.14) in etwa 1,8 % für die Isotherme 428,15 K. Da dieser Wert durch die Abweichungen (+8,47 % bei $\rho = 247 \text{ kg m}^{-3}$) weit überschritten ist, wurde der Vergleich der experimentellen Dichtedaten auf Werte ausgedehnt, die aus den experimentellen Größen p und T mit weiteren Zustandsgleichungen für n-Butan berechnet wurden. Da sich die Dichtewerte für die verschiedenen Zustandsgleichungen nur im nahe kritischen Gebiet deutlich unterscheiden, wird der Vergleich mit den experimentellen Dichtedaten auf die Isotherme 428,15 K beschränkt. Abbildung 5.1 veranschaulicht für diese Isotherme Abweichungen der experimentellen Dichtedaten von Werten, die mit der Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96], mit den Fundamentalgleichungen von Miyamoto und Watanabe [104] sowie von Span und Wagner [90] und schließlich mit der Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. Die Abweichungen für die verschiedenen Zustandsgleichungen unterscheiden sich nur wenig und sind bei Dichten $\rho \leq 120 \text{ kg m}^{-3}$ und $\rho > 340 \text{ kg m}^{-3}$ kleiner als 0,65 %. Die maximalen Abweichungen liegen alle in der Nähe der kritischen Dichte $\rho_c = 228,0 \text{ kg m}^{-3}$: +7,74 % bei $\rho = 251 \text{ kg m}^{-3}$ für Younglove und Ely, +5,98 % bei $\rho = 252 \text{ kg m}^{-3}$ für Miya-

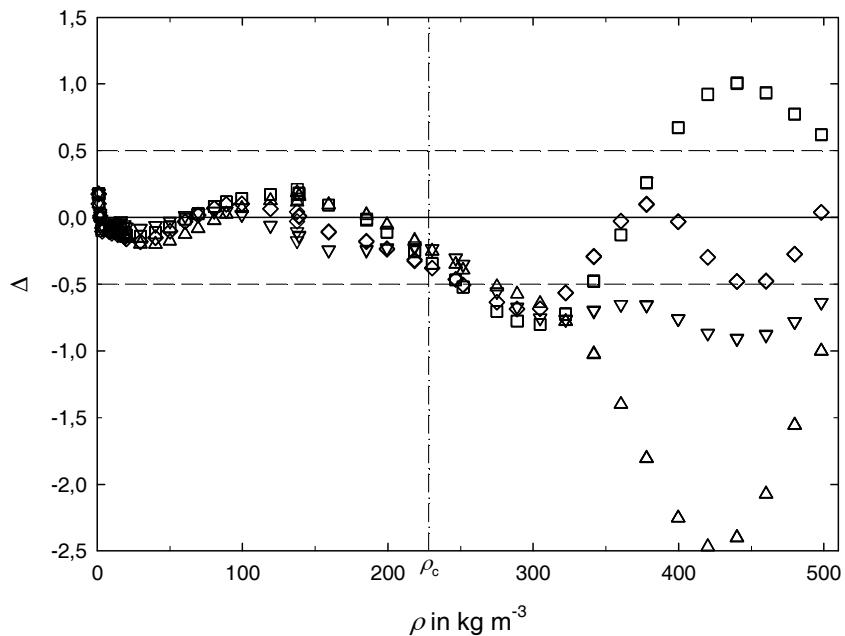


Abbildung 5.2: Vergleich von experimentellen Druckdaten dieser Arbeit für n-Butan bei 428,15 K mit Werten p_{kor} , die unter Nutzung verschiedener Zustandsgleichungen berechnet wurden. $\Delta = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{kor}})/p_{\text{kor}}$. \square , Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96]; \triangle , Zustandsgleichung von Miyamoto und Watanabe [104]; ∇ , Zustandsgleichung von Span und Wagner [90]; \diamond , Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69]. — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

moto und Watanabe, +6,18 % bei $\rho = 218 \text{ kg m}^{-3}$ für Span und Wagner und +8,47 % bei $\rho = 247 \text{ kg m}^{-3}$ für Bücker und Wagner. Die in der Abbildung für die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner dargestellte Unsicherheit von 0,4 % in der Dichte ist für diese Isotherme im Bereich um die kritische Dichte nicht repräsentativ. Aber eine Umrechnung der für den kritischen Bereich geschätzten Unsicherheit im Druck von 0,5 % mit einem Faktor 10 zu einer Unsicherheit in der Dichte von 5 % sollte zu hoch geschätzt sein. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen den Abweichungen der experimentellen Daten dieser Arbeit von den für die verschiedenen Zustandsgleichungen berechneten Dichtewerten weist zum einen darauf hin, dass die bei deren Generierung verwendeten Datensätze und ihre Wichtung weitgehend identisch waren. Zum anderen sind die Abweichungen sehr groß, sodass es sinnvoll ist, die für die Erstellung der Zustandsgleichungen jeweils genutzten primären Daten des Schrifttums auch noch zu analysieren.

Zuvor sollen aber noch die gemessenen Drücke dieser Arbeit mit Druckwerten verglichen werden, die mit den verschiedenen Zustandsgleichungen unter Verwendung der experimentell bestimmten Temperaturen und Dichten berechnet wurden. In thermodynamischen Bereichen mit hoher Kompressibilität, d. h. im nahe kritischen Bereich, ist ein solcher Vergleich der Drücke dem Vergleich von Dichten vorzuziehen. Abbildung 5.2 illustriert, dass für Dichten $\rho < 200 \text{ kg m}^{-3}$ Abweichungen von bis zu $\pm 0,3 \%$ und für Dichten $\rho \leq 325 \text{ kg m}^{-3}$ auch nur Abweichungen bis zu $-0,8 \%$ zwischen den experimentellen Daten und den für die vier Zustandsgleichungen berechneten Werten auftreten. Die Abweichungen für die Zustandsglei-

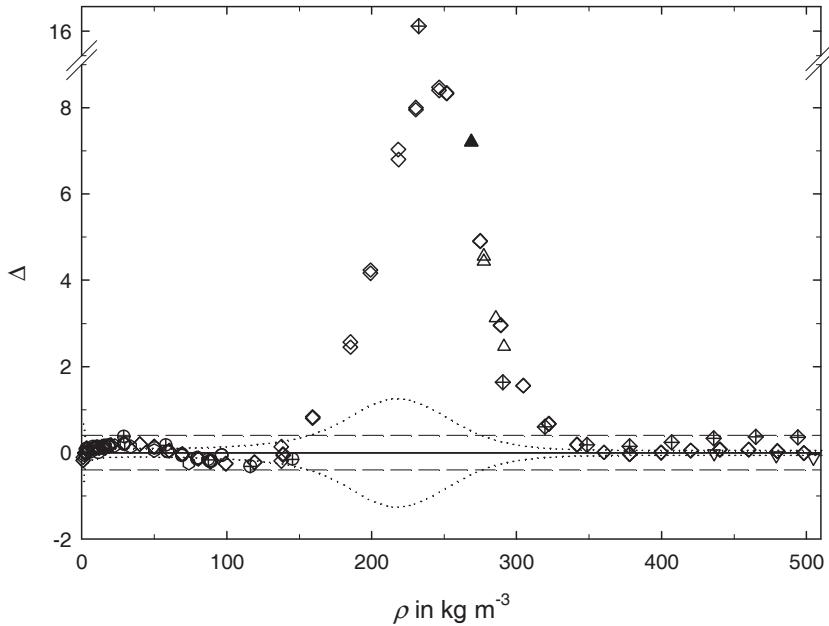


Abbildung 5.3: Vergleich von experimentellen Dichtedaten für *n*-Butan im nahe kritischen Gebiet mit Werten ρ_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. Beattie *et al.* [100]: \oplus , 423,13 K; \diamond , 425,15 K. Gupta und Eubank [105]: \circ , 425 K. Miyamoto und Uematsu [109]: \triangle , 424 K; \blacktriangle , 424 K, Siedelinie. Miyamoto und Uematsu [110]: ∇ , 420 K. Diese Arbeit: \circ , 423,15 K; \diamond , 428,15 K., Unsicherheit der Dichtemessung dieser Arbeit bei 428,15 K; —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

chung von Younglove und Ely [96] nehmen mit weiter zunehmender Dichte ab, ändern das Vorzeichen, vergrößern sich wieder und erreichen maximal +1,01 % bei $\rho = 440 \text{ kg m}^{-3}$. Für die Zustandsgleichung von Miyamoto und Watanabe [104] vergrößern sich die Abweichungen für hohe Dichten bis maximal -2,47 % bei $\rho = 420 \text{ kg m}^{-3}$. Bei höheren Dichten $\rho > 325 \text{ kg m}^{-3}$ verkleinern sich die Abweichungen für die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] wieder, während die für die Zustandsgleichung nach Span und Wagner [90] im Mittel -0,75 % betragen. Ein Rückschluss aus den Abweichungen im Druck auf die Unsicherheit in der Dichte für eine Zustandsgleichung ist bestenfalls näherungsweise möglich; bei einfachen Kohlenwasserstoffen könnte der relative Fehler $\Delta\rho/\rho$ etwa zehnmal größer als der von $\Delta p/p$ werden.

Zur weiteren Untersuchung sind in Abbildung 5.3 für experimentelle Dichtedaten aus der Literatur im nahe kritischen Gebiet die Abweichungen von mit der Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechneten Werten dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass die Werte von Beattie *et al.* [100] bei 423,15 K für Dichten im ungesättigten Dampf und bei 425,16 K für überkritische Dichten als primäre experimentelle Daten nur bei der Generierung der Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96] genutzt wurden. Die neueren in der flüssigen Phase bei 420 K [110] und 424 K [109] bestimmten Messpunkte von Miyamoto und Uematsu konnten natürlich nicht bei der Erstellung der vier Zustandsgleichungen berücksichtigt werden. Die Resultate der von Gupta und Eubank [105] durchgeführten Mes-

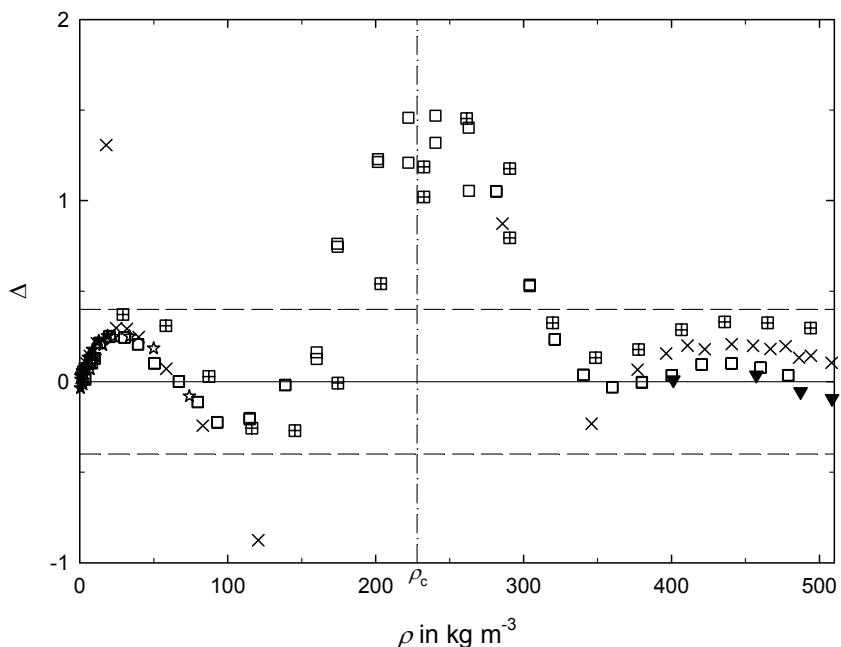


Abbildung 5.4: Vergleich von experimentellen Dichtedaten für n-Butan zwischen 440 K und 450 K mit Werten ρ_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. Beattie *et al.* [100]: □, 448,14 K. Olds *et al.* [102]: ×, 444,25 K. Gupta und Eubank [105]: ☆, 450 K, unkorrigiert; ★, 450 K, korrigiert. Miyamoto und Uematsu [110]: ▼, 440 K. Diese Arbeit: □, 448,15 K. — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

sungen in der Dampfphase bei 425 K mit Drücken bis zu 77 % des Sättigungsdampfdruckes ($\rho = 73,9 \text{ kg m}^{-3}$) wurden nur für die Generierung der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner verwendet. Diese Daten sind allerdings nicht für Adsorptionseffekte korrigiert, sodass Bücker und Wagner allein die Messwerte oberhalb 0,1 MPa nutzten und darüber hinaus für den Druckbereich 0,5 MPa bis 3 MPa auch keine zufriedenstellende Beschreibung der experimentellen Daten erreichten. Trotzdem beließen Bücker und Wagner die Daten von Gupta und Eubank in ihrem Primärdatensatz, da keine besseren in diesem Zustandsbereich verfügbar waren. Abbildung 5.3 veranschaulicht, dass die Daten von Beattie *et al.* sowie von Miyamoto und Uematsu [109, 110] sehr ähnliche Abweichungen von den mit der Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner berechneten Werten wie die Dichtedaten dieser Arbeit zeigen. Für überkritische Dichten $270 < \rho / \text{kg m}^{-3} < 300$ betragen die Abweichungen +(2 bis 7) %, für $\rho < 150 \text{ kg m}^{-3}$ und $\rho > 430 \text{ kg m}^{-3}$ liegen sie innerhalb der Unsicherheit der Zustandsgleichung von 0,4 %. Eine Ausnahme bildet ein Messwert von Beattie *et al.* nahe der kritischen Dichte, der um +16,2 % abweicht. Die Dichtedaten von Gupta und Eubank stimmen mit den anderen Daten des Schrifttums und denen dieser Arbeit gut überein, wobei die maximale Abweichung von den mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner berechneten Werten –0,24 % bei der höchsten Dichte $\rho = 73,9 \text{ kg m}^{-3}$ beträgt.

Abbildung 5.4 illustriert für Temperaturen 15 K bis 25 K oberhalb der kritischen Temperatur Abweichungen experimenteller Dichtedaten von Werten, die mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass im Un-

terschied zum nahe kritischen Gebiet die Dichtedaten von Beattie *et al.* [100] bei 448,15 K als primäre experimentelle Daten bei der Generierung der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner eingesetzt wurden, während sie von Span und Wagner [90] als auch von Miyamoto und Watanabe [104] nicht berücksichtigt wurden. Olds *et al.* [102], die für unerkritische Isothermen keine Messungen im Dampf durchführten, bestimmten für die erste überkritische Isotherme bei 444,26 K die Dichten in einem großen Druckbereich $0,07 < p/\text{MPa} < 68,9$. Diese Dichtedaten wurden in den jeweiligen primären Datensatz für die Generierung der vier diskutierten Zustandsgleichungen eingeschlossen. Die Daten der ersten Messreihe von Gupta und Eubank [105] bei 450 K und bis zu Dichten von $\rho = 73,9 \text{ kg m}^{-3}$, die nicht für Adsorptionseffekte korrigiert wurden, wurden oberhalb 0,1 MPa von Bücker und Wagner als Primärdaten für ihre Zustandsgleichung berücksichtigt, von Span und Wagner sowie Miyamoto und Watanabe aber nicht. Nur die für Adsorptionseffekte korrigierten Daten der zweiten Messreihe von Gupta und Eubank wurden als Primärdaten für die drei späteren Zustandsgleichungen gewählt, erstrecken sich aber nur bis zu Dichten von $\rho = 18,7 \text{ kg m}^{-3}$. Die neueren in der flüssigen Phase bei 440 K gemessenen Daten von Miyamoto und Uematsu [110] standen bei der Generierung aller Zustandsgleichungen noch nicht zur Verfügung. Abbildung 5.4 veranschaulicht, dass die Daten von Beattie *et al.*, Olds *et al.*, Gupta und Eubank sowie aus dieser Arbeit für Dichten $\rho < 170 \text{ kg m}^{-3}$ sehr gut übereinstimmen. Abgesehen von zwei Ausreißern der Daten von Olds *et al.* (+1,31 % bei $\rho = 17,8 \text{ kg m}^{-3}$ und -0,88 % bei $\rho = 121 \text{ kg m}^{-3}$) überschreiten die Abweichungen der Daten aus den vier Arbeiten nicht $\pm 0,4 \%$ und damit auch nicht die Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner. Im Bereich $203 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 291$ übersteigen die Abweichungen der Daten von Beattie *et al.* die Unsicherheit der Zustandsgleichung und betragen maximal +1,45 % bei $\rho = 262 \text{ kg m}^{-3}$. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen auch die Daten dieser Arbeit, die maximal um +1,47 % bei $\rho = 240 \text{ kg m}^{-3}$ von den für die Zustandsgleichung berechneten Werten abweichen, und ein Messwert von Olds *et al.* bei $\rho = 290 \text{ kg m}^{-3}$ (+0,87 %). Für den Dichtebereich $300 < \rho/\text{kg m}^{-3} < 510$ stimmen die Dichtedaten von Beattie *et al.*, Olds *et al.*, Miyamoto und Uematsu sowie aus dieser Arbeit gut mit den Werten für die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner überein; ihre Abweichungen überschreiten nicht die Unsicherheit der Zustandsgleichung (0,4 %). Abschließend ist festzuhalten, dass im Bereich der kritischen Dichte von *n*-Butan Abweichungen der experimentellen Dichtedaten von den Werten, die mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner berechnet wurden, auftreten, die deutlich über der Unsicherheit der Zustandsgleichung liegen. Das ist insofern überraschend, da die Daten von Beattie *et al.* und Olds *et al.* als primäre experimentelle Daten bei der Generierung der Zustandsgleichung benutzt wurden.

Zum Abschluss der Diskussion experimenteller Daten des Schrifttums soll noch die zweite Arbeit von Beattie *et al.* [108] betrachtet werden, die das Zustandsverhalten von *n*-Butan direkt am kritischen Punkt betrifft. Die experimentellen $p\rho T$ -Daten von acht isothermen Messreihen in einem Intervall von nur $\pm 0,1 \text{ K}$ um die kritische Temperatur für Dichten $166 < \rho/\text{kg m}^{-3} < 281$ wurden von Bücker und Wagner [69] in den primären Datensatz eingeschlossen und für die Generierung ihrer Zustandsgleichung verwendet. Bei der Erstellung der Zustandsgleichungen von Miyamoto und Watanabe [104] sowie Span und Wagner [90] fanden diese Daten allerdings keine Berücksichtigung. Abbildung 5.5 illustriert, dass die Abweichungen der experimentellen Druckdaten von Beattie *et al.* von Werten, die mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner berechnet wurden, sehr gering sind und deutlich unter

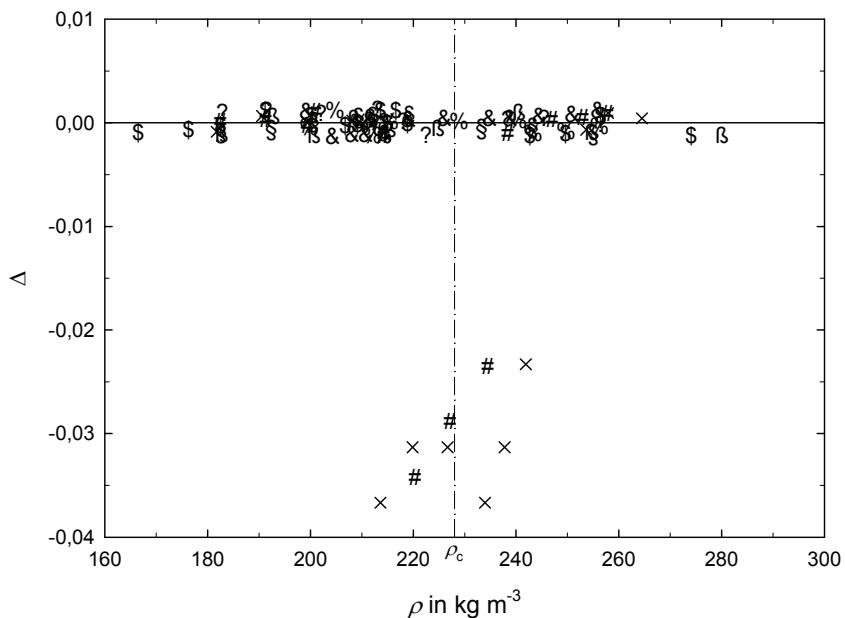


Abbildung 5.5: Vergleich experimenteller Druckdaten für n-Butan von Beattie *et al.* [108] am kritischen Punkt mit Werten p_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{kor}})/p_{\text{kor}}$. \times , 425,04 K; $\#$, 425,09 K, $\$$, 425,14 K; $\%$, 425,15 K; $\&$, 425,16 K; $\$$, 425,18 K; $?$, 425,21 K; β , 425,24 K.

der Unsicherheit im Druck (0,5 %) liegen. Die große Anzahl der durch Bücker und Wagner berücksichtigten Messpunkte von Beattie *et al.* führt dazu, dass die Zustandsgleichung am kritischen Punkt allein durch diese bestimmt wird. Als Folge der Überbewertung der Daten von Beattie *et al.* werden die anderen etwas entfernt vom kritischen Punkt gemessenen Dichtedaten deutlich schlechter durch die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner wiedergegeben.

5.2 Zustandsgleichungen des Schrifttums und Vergleich mit Dichtedaten für Isobutan

Younglove und Ely [96] erstellten am NBS eine modifizierte Benedict-Webb-Rubin-Zustandsgleichung für Isobutan. Diese im Druck explizite Zustandsgleichung ist von der Temperatur am Tripelpunkt bis 600 K und Drücken bis 35 MPa gültig. Die Autoren gaben Unsicherheiten in der Dichte von 0,007 % für die flüssige Phase und die Dampfphase bei Temperaturen $T < T_c$ und 0,1 % für das überkritische Gebiet bei $T > T_c$ an, wobei im nahe kritischen Gebiet mit 2,0 % in der Dichte bzw. mit 0,2 % im Druck zu rechnen ist. Informationen zu den bei der Generierung der Zustandsgleichung verwendeten Dichtedaten wurden von Younglove und Ely nicht gegeben, abgesehen von einem Hinweis auf eine „Technical Note“ des NBS von Goodwin und Haynes [111], in der experimentelle Daten für die thermodynamischen Eigenschaften von Isobutan aus dem Schrifttum bis 1982 zusammengefasst sind. Danach sollten die Daten von Beattie *et al.* [112], Waxman *et al.* [113, 114] und Haynes [115] verwendet worden sein.

Miyamoto und Watanabe [116] entwickelten unter Nutzung des Strukturoptimierungsverfahrens eine Fundamentalgleichung, explizit für die Helmholtz-Energie. Für die Generierung ihrer Korrelation nutzten sie Dichtedaten von Beattie *et al.* [112], Waxman *et al.* [113, 114] sowie Haynes [115], die auch schon Younglove und Ely [96] zur Verfügung standen. Der Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichung reicht von der Temperatur am Tripelpunkt bis 573 K sowie bis 35 MPa. Als Unsicherheit in der Dichte gaben die Autoren 0,2 % an.

Im Rahmen des Projekts zur simultanen Generierung von Korrelationen für technische Anwendungen erarbeiteten Span und Wagner [90] auch für Isobutan eine Fundamentalgleichung, explizit in der Helmholtz-Energie. Ihr Gültigkeitsbereich erstreckt sich von der Temperatur am Tripelpunkt bis 573 K und bis zu Drücken von 35 MPa. Neben den von Miyamoto und Watanabe [116] genutzten Dichtedaten von Waxman *et al.* [113, 114] und Haynes [115] stützten Span und Wagner ihre Fundamentalgleichung auf berechnete Dichtedaten von Das und Kuloor [117] sowie von Nieuwoudt *et al.* [118]. Span und Wagner gaben für ihre Zustandsgleichung keine Unsicherheiten an, sondern nur mittlere absolute Abweichungen für die ausgewählten experimentellen Daten: Waxman *et al.* [±0,095 % in der Dichte ρ für die Dampfphase und ±(0,040 bis 0,183) % in ρ für das überkritische Fluid sowie ±0,124 % im Druck p für das nahe kritische Gebiet] und Haynes (±0,071 % in ρ für die flüssige Phase).

Der Gültigkeitsbereich und die Unsicherheiten für die verschiedenen Teilbereiche der thermodynamischen Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] wurden bereits in Abschnitt 4.6.1 diskutiert. Diese Zustandsgleichung wird in der NIST-Datenbank REFPROP [70] als Referenz empfohlen. Im Hinblick auf die von Bücker und Wagner bei der Erstellung ihrer Zustandsgleichung ausgewählten $p\rho T$ -Daten soll noch angemerkt werden, dass sie neben den bereits in Abschnitt 4.6.1 erwähnten Daten von Glos *et al.* [91, 94] und den auch von anderen für deren Zustandsgleichungen genutzten Daten von Beattie *et al.* [112], Waxman *et al.* [113, 114] und Haynes [115] zusätzlich Daten von Waxman und Gallagher [119] für das überkritische Fluid und insbesondere noch Werte von Beattie *et al.* [120], die im kritischen Gebiet gemessen wurden, für ihren primären Datensatz verwendeten. Detaillierte Informationen zu den Dichtedaten des Schrifttums werden noch an den entsprechenden Stellen der folgenden Diskussion gegeben.

Die in Abbildung 4.24 in Abschnitt 4.6.1 dargestellten großen Abweichungen der Dichtedaten von den mit der Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechneten Werten für die Isotherme 410,15 K (−3,72 % bei $\rho = 203 \text{ kg m}^{-3}$) übersteigen die, unter Berücksichtigung der Zuordnungsfehler in Druck und Temperatur (s. Abbildung 4.22) sowie von Verunreinigungen der untersuchten Probe (s. Abbildung 4.23), geschätzte Gesamtunsicherheit (2,27 %) der Dichtemessung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage deutlich, sodass zusätzliche Untersuchungen sinnvoll sind. Daher sollte ein Vergleich der experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit auch mit Werten durchgeführt werden, die aus den experimentellen Größen p und T mit den anderen Zustandsgleichungen für Isobutan resultieren. Der Vergleich ist analog zu n-Butan auf die Isotherme im nahe kritischen Gebiet beschränkt. Abbildung 5.6 illustriert Abweichungen der Dichtedaten dieser Arbeit bei 410,15 K von Werten, die mit den verschiedenen Zustandsgleichungen für Isobutan aus den experimentellen Drücken und Temperaturen berechnet wurden. Für Dichten $\rho \leq 100 \text{ kg m}^{-3}$ und $\rho \geq 321 \text{ kg m}^{-3}$ unterscheiden sich die Abweichungen für die vier Zustandsgleichungen nur wenig und sind kleiner als

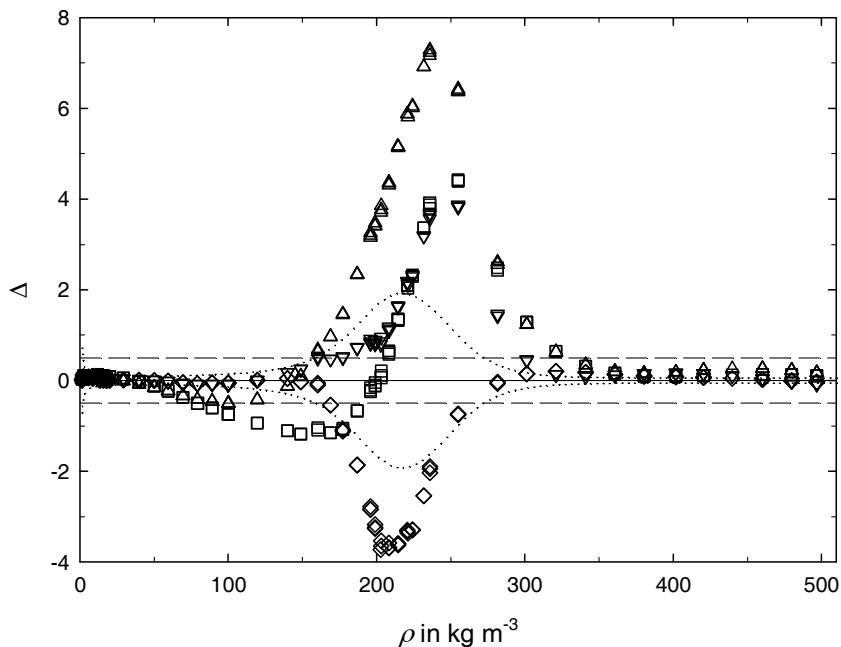


Abbildung 5.6: Vergleich von experimentellen Dichtedaten dieser Arbeit für Isobutan bei 410,15 K mit Werten ρ_{kor} , die unter Nutzung verschiedener Zustandsgleichungen berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. \square , Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96]; \triangle , Zustandsgleichung von Miyamoto und Watanabe [116]; ∇ , Zustandsgleichung von Span und Wagner [90]; \diamond , Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69]. \dots , Unsicherheit der Dichtemessung bei 410,15 K; —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

0,75 %. Die maximalen Abweichungen liegen nahe der kritischen Dichte $\rho_c = 225,5 \text{ kg m}^{-3}$, unterscheiden sich aber deutlich. So resultieren für die drei älteren Zustandsgleichungen wie im Fall von *n*-Butan positive Abweichungen: +4,43 % bei $\rho = 255 \text{ kg m}^{-3}$ für Younglove und Ely [96], +7,29 % bei $\rho = 236 \text{ kg m}^{-3}$ für Miyamoto und Watanabe [116], +3,87 % bei $\rho = 255 \text{ kg m}^{-3}$ für Span und Wagner [90]. Für die Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner beträgt die größte Abweichung bei $\rho = 203 \text{ kg m}^{-3}$ hingegen -3,72 %. Die Unsicherheit in der Dichte von 0,5 %, die für die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner in Abbildung 5.6 gegeben ist, ist für den nahe kritischen Bereich sicherlich nicht angemessen. Bei einer Multiplikation der für den Druck in diesem Bereich gegebenen Unsicherheit von 0,5 % mit dem Faktor 10 ergeben sich 5,0 % als Unsicherheit in der Dichte für die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner, was zu hoch geschätzt sein könnte.

Vor der Betrachtung spezieller Dichtedaten des Schrifttums werden die experimentellen Drücke für die Isotherme 410,15 K in Abbildung 5.7 mit Werten verglichen, die für die vier diskutierten Zustandsgleichungen aus den experimentellen Größen Druck und Dichte berechnet wurden. Wie bereits weiter oben dargelegt, werden im nahe kritischen Bereich, d. h. bei hoher Kompressibilität, die Drücke anstelle der Dichten verwendet, um die Unsicherheit einer Zustandsgleichung zu charakterisieren. Die Abbildung zeigt, dass die Abweichungen der experimentellen Daten von den berechneten Drücken für alle vier Zustandsgleichungen im Dichtebereich $\rho \leq 282 \text{ kg m}^{-3}$ nicht $\pm 0,47 \%$ übersteigen und für Dichten $\rho \leq 380 \text{ kg m}^{-3}$

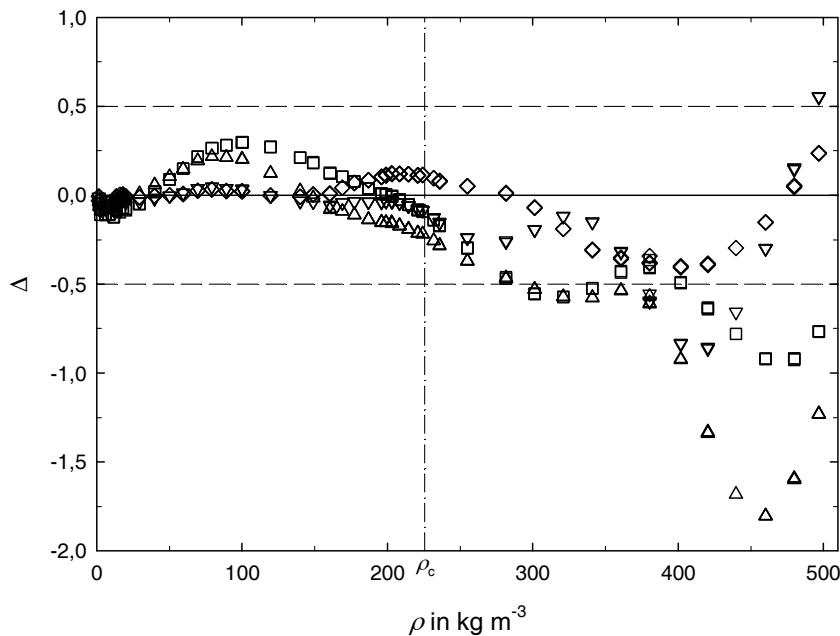


Abbildung 5.7: Vergleich von experimentellen Druckdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 410,15 K mit Werten p_{kor} , die unter Nutzung verschiedener Zustandsgleichungen berechnet wurden. $\Delta = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{kor}})/p_{\text{kor}}$. \square , Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96]; \triangle , Zustandsgleichung von Miyamoto und Watanabe [116]; ∇ , Zustandsgleichung von Span und Wagner [90]; \diamond , Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69]. — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

maximal $-0,61\%$ betragen. Mit weiter zunehmender Dichte wachsen die Abweichungen für die Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96] bis zu $-0,93\%$ bei $\rho = 480 \text{ kg m}^{-3}$ an und verringern sich danach wieder ein wenig. Auch die Abweichungen für die Zustandsgleichung von Miyamoto und Watanabe [116] vergrößern sich mit wachsender Dichte bis $-1,80\%$ bei $\rho = 460 \text{ kg m}^{-3}$ und verkleinern sich danach auf $-1,23\%$ bei $\rho = 497 \text{ kg m}^{-3}$. Im Unterschied dazu vergrößern sich im Bereich $\rho > 380 \text{ kg m}^{-3}$ die Abweichungen für die Zustandsgleichung von Span und Wagner [90] zunächst auf $-0,86\%$ bei $\rho = 420 \text{ kg m}^{-3}$, nehmen mit weiter zunehmender Dichte ab, ändern das Vorzeichen und erreichen bei $\rho = 498 \text{ kg m}^{-3}$ mit $+0,55\%$ ihren größten positiven Wert. Für die Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] liegen die Abweichungen mit maximal $\pm 0,41\%$ für den gesamten untersuchten Dichtebereich unter der Unsicherheit der Zustandsgleichung. Die Abbildungen 5.6 und 5.7 verdeutlichen, dass die Tendenz der Abweichungen beim Vergleich der experimentellen mit den berechneten Drücken nicht konform ist mit der für die Abweichungen der experimentellen von den für die Zustandsgleichungen berechneten Dichten.

Abbildung 5.8 illustriert ergänzend zu den bisher diskutierten Untersuchungen Abweichungen neuer experimenteller Dichtedaten des Schrifttums und dieser Arbeit für nahe kritische Isothermen bei Temperaturen zwischen 405 K und 410,15 K von Werten, die mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. Miyamoto *et al.* [121] führten $p\rho T$ -Messungen für drei unterkritische Isothermen (405 K, 406 K, 407 K) in der Flüssigkeit durch und bestimmten dann die Dichte der gesättigten Flüssigkeit auf der Sie-

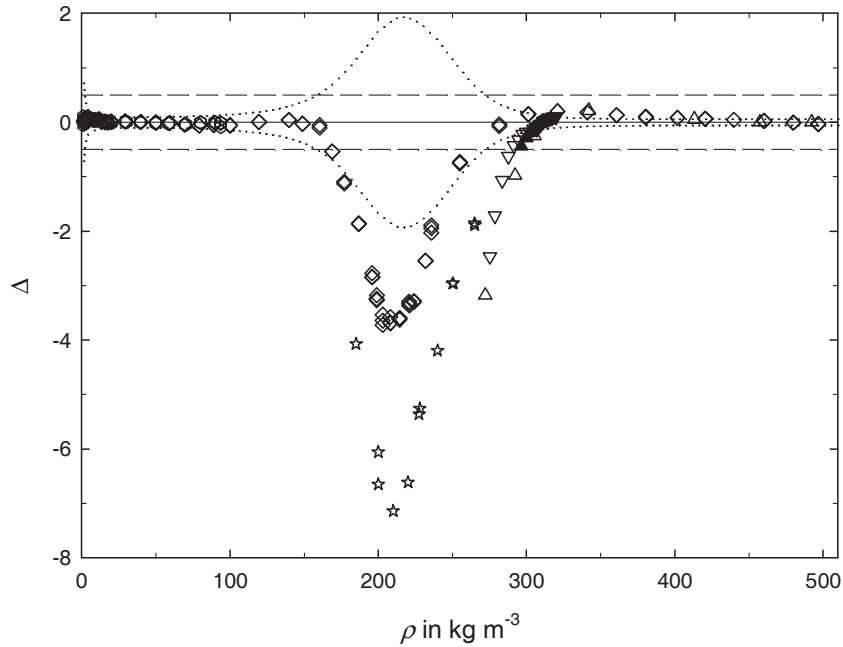


Abbildung 5.8: Vergleich von experimentellen Dichtedaten für Isobutan zwischen 405 K und 410 K sowie auf der Siedelinie mit Werten ρ_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. Miyamoto *et al.* [121]: \blacktriangledown , 405 K; \blacktriangle , 406 K; \triangledown , 407 K; \triangle , Siedelinie. Masui *et al.* [122]: \star , 410 K. Diese Arbeit: \diamond , 405,15 K; \diamond , 410,15 K. Unsicherheit der Dichtemessung bei 410,15 K; — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

delinie für diese Temperaturen. Masui *et al.* [122] aus der gleichen Arbeitsgruppe führten zuvor schon $p\rho T$ -Messungen zwischen 405 K und 410 K im komprimierten Dampf und überkritischen Fluid durch, deren Ergebnisse für die unterkritischen Temperaturen aber durch größere Unsicherheiten charakterisiert sind. Die Dichtemesswerte aus diesen beiden Arbeiten sowie die Dichtedaten für die beiden Isothermen dieser Arbeit bei 405,15 K und 410,15 K standen bei der Generierung der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner nicht zur Verfügung. Die Daten von Miyamoto *et al.* für die drei Isothermen 405 K, 406 K und 407 K werden im Dichtebereich $295 < \rho/\text{kg m}^{-3} < 320$ mit Abweichungen innerhalb $\pm 0,5\%$ von den Werten, die mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner berechnet wurden, wiedergegeben. Ihre Abweichungen vergrößern sich mit abnehmender Dichte und erreichen bei 275 kg m^{-3} $-2,46\%$. Für die Dichten der gesättigten Flüssigkeit resultieren ähnliche Abweichungen, wobei die größte wiederum bei der niedrigsten Dichte (407 K) vorliegt ($-3,18\%$ bei 272 kg m^{-3}). Die für den Vergleich in Abbildung 5.8 ausgewählten Dichtedaten der Isotherme 410 K ($184 < \rho/\text{kg m}^{-3} < 266$) von Masui *et al.*, die für ihre Dichtemesswerte eine Unsicherheit von (0,3 bis 0,4) % angeben, weichen zwischen $-1,85\%$ ($\rho = 265 \text{ kg m}^{-3}$) und $-7,14\%$ ($\rho = 210 \text{ kg m}^{-3}$) von Werten ab, die mit der Zustandsgleichung nach Bücker und Wagner ermittelt wurden. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass die experimentellen Daten von Masui *et al.* bei 410 K um bis zu $+4,28\%$ von Werten abweichen, die mit der Zustandsgleichung von Miyamoto und Watanabe [116] aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur berechnet wurden. Darüber hinaus stimmen die mit den Zustandsgleichungen von Younglove und Ely [96] sowie von Span und Wagner [90] erhaltenen Werte innerhalb $\pm 2,43\%$ bzw.

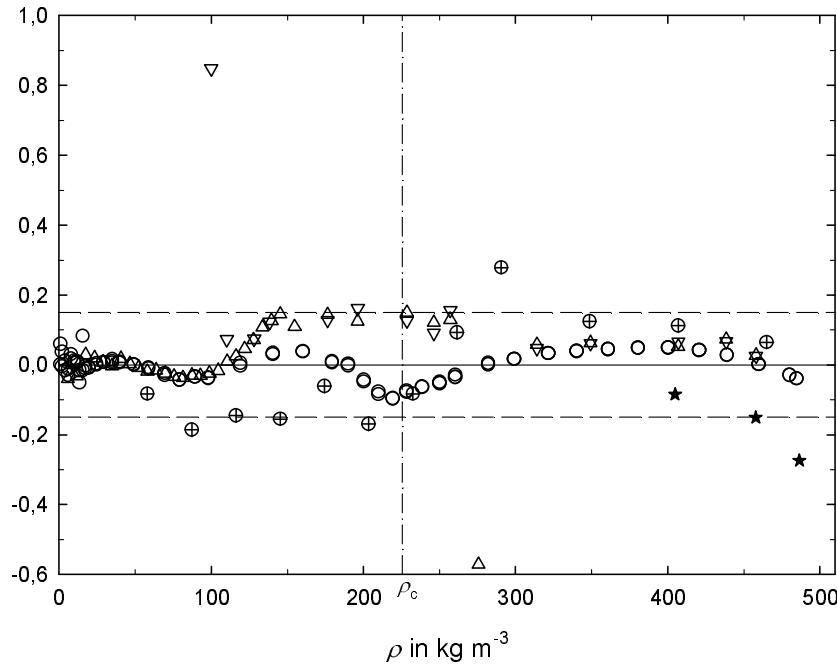


Abbildung 5.9: Vergleich von experimentellen Dichtedaten für Isobutan zwischen 420 K und 423 K mit Werten ρ_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{kor}})/\rho_{\text{kor}}$. Beattie *et al.* [112]: \oplus , 423,13 K. Waxman [113, 114]: ∇ , 423,15 K. Waxman und Gallagher [119]: \triangle , 423,15 K. Miyamoto und Uematsu [123]: \star , 420 K. Diese Arbeit: \circ , 423,15 K. — —, Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner.

$\pm 1,71\%$ mit den Dichtemesswerten von Masui *et al.* überein. Ein ähnlich abgestuftes Verhalten der vier diskutierten Zustandsgleichungen wurde auch für die experimentellen Daten der Isotherme 410,15 K dieser Arbeit (mit Abweichungen von $+7,29\%$ bis $-3,72\%$) gefunden und bereits in Abbildung 5.6 dargestellt. Das unterschiedliche Verhalten der vier Zustandsgleichungen im nahe kritischen Gebiet sollte wie im Fall von n-Butan auf unterschiedliche Sätze von primären experimentellen Daten zurückzuführen sein, die bei der Generierung der jeweiligen Zustandsgleichung für dieses Gebiet zugrunde gelegt wurden. Weiter unten wird gezeigt, dass einer Arbeit von Beattie *et al.* [120] dabei eine Schlüsselrolle zukommt, da deren Daten nur von Bücker und Wagner einbezogen wurden.

Abbildung 5.9 veranschaulicht für Temperaturen, die 12 K bis 15,5 K über T_c liegen, Abweichungen experimenteller Dichtedaten aus dem Schrifttum und dieser Arbeit von Werten, die mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. Die Daten von Beattie *et al.* [112], Waxman *et al.* [113, 114] sowie Waxman und Gallagher [119] bei 423,15 K erstrecken sich über einen Dichtebereich $5,81 \leq \rho / \text{kg m}^{-3} \leq 465$, während Miyamoto und Uematsu [123] bei 420 K drei Messpunkte im Bereich $405 \leq \rho / \text{kg m}^{-3} \leq 486$ aufnahmen. Für die Dichtemesswerte von Beattie *et al.*, Waxman *et al.* sowie Waxman und Gallagher resultieren, mit Ausnahme jeweils eines Messpunktes ($+0,28\%$ bei 291 kg m^{-3} [112]; $+0,85\%$ bei 100 kg m^{-3} [114]; $-0,57\%$ bei 276 kg m^{-3} [119]), Abweichungen von den Werten für die Zustandsgleichung innerhalb $\pm 0,19\%$, wobei die Unsicherheit der Zustandsgleichung mit

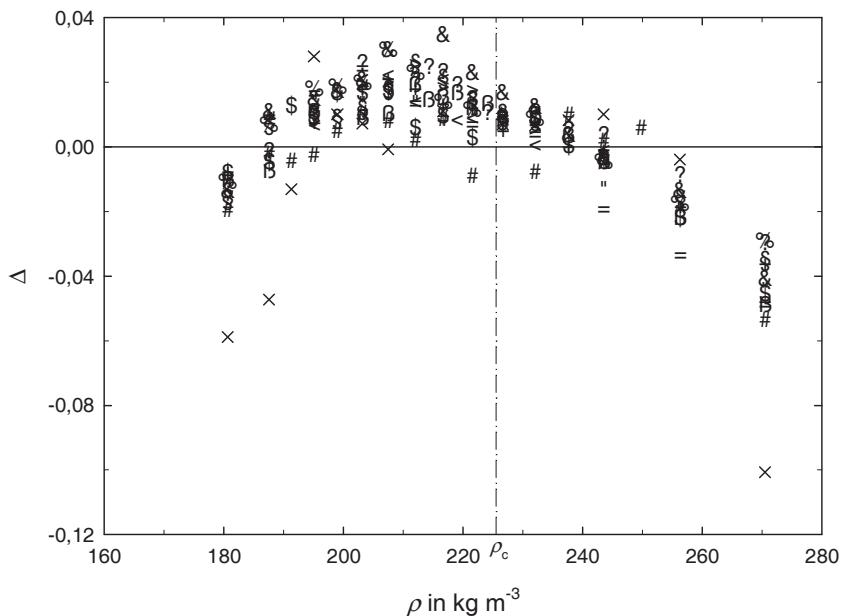


Abbildung 5.10: Vergleich experimenteller Druckdaten für Isobutan von Beattie *et al.* [120] am kritischen Punkt mit Werten p_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{kor}})/p_{\text{kor}}$. \times , 407,73 K; $\#$, 407,83 K; $\$$, 407,93 K; $\%$, 407,98 K; $\&$, 408,01 K; $\$$, 408,03 K; $?$, 408,08 K; β , 408,10 K; $<$, 408,11 K; $>$, 408,12 K; $+$, 408,13 K; $;$, 408,18 K; $=$, 408,28 K.

0,15 % charakterisiert ist. Diese gute Übereinstimmung mit den Werten für die Zustandsgleichung war so zu erwarten, da alle drei Datensätze bei der Generierung der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner als Primärdaten berücksichtigt wurden. Die neuen Daten von Miyamoto und Uematsu weichen um bis zu $-0,27\%$ bei $\rho = 486 \text{ kg m}^{-3}$ von den Werten der Zustandsgleichung ab, wobei noch anzumerken ist, dass Bücker und Wagner bei 420 K eine Erhöhung der Unsicherheit in der Dichte von 0,15 % auf 0,5 % vornahmen.

Schließlich sollen noch die Datensätze aus dem Schrifttum diskutiert werden, die in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes von Isobutan aufgenommen wurden. Dabei werden wieder die gemessenen Druckdaten zum Vergleich herangezogen, da auf Basis des Druckes die Unsicherheit einer Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes besser charakterisiert wird. Die experimentellen Daten von Beattie *et al.* [120], die von Bücker und Wagner [69] als primärer Datensatz zur Charakterisierung des Gebietes um den kritischen Punkt ausgewählt wurden, umfassen 13 Isothermen in einem Temperaturintervall von 0,55 K um die kritische Temperatur für Dichten $181 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 270$. Im Unterschied zur Zustandsgleichung von Bücker und Wagner wurde der Datensatz von Beattie *et al.* nicht bei der Generierung der Zustandsgleichungen von Younglove und Ely [96], Miyamoto und Watanabe [116] sowie von Span und Wagner [90] verwendet. Abbildung 5.10 zeigt den Vergleich der experimentellen Druckdaten von Beattie *et al.* mit Werten, die unter Nutzung der experimentellen Größen Temperatur und Dichte mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner berechnet wurden. Die Abweichungen übersteigen nicht $\pm 0,10\%$, der Großteil sogar nicht $\pm 0,04\%$. Wie bereits dargelegt, beträgt die Unsicherheit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner

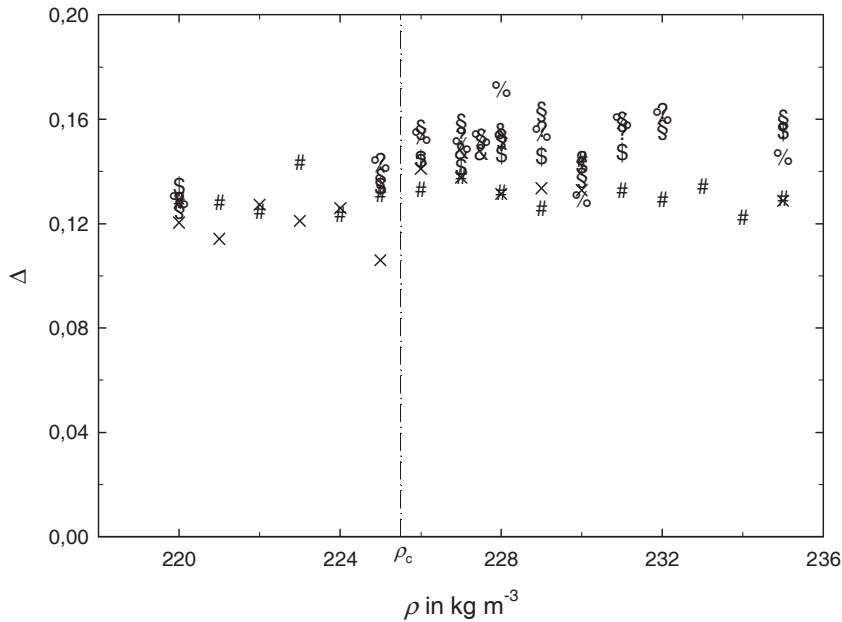


Abbildung 5.11: Vergleich experimenteller Druckdaten für Isobutan von Masui *et al.* [122] am kritischen Punkt mit Werten p_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{kor}})/p_{\text{kor}}$. ?, 407,87 K; §, 407,88 K; &, 407,885 K; %, 407,89 K; \$, 407,90 K; #, 407,91 K; x, 407,92 K.

in diesem Bereich 0,5 % im Druck. Die große Anzahl der Messpunkte von Beattie *et al.*, die von Bücker und Wagner als primäre Daten genutzt wurden, führt wie bei n-Butan dazu, dass die Zustandsgleichung am kritischen Punkt durch die Qualität dieser Daten geprägt wird.

Masui *et al.* [122] publizierten nach Generierung der vier diskutierten Zustandsgleichungen zwei Datensätze im Ergebnis ihrer $p\rho T$ -Messungen in der Nähe des kritischen Punktes. In Abbildung 5.11 werden die Druckdaten von sieben Isothermen im Temperaturbereich $407,87 \leq T/K \leq 407,92$ für Dichten $220 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 235$ Werten gegenübergestellt, die mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] aus Temperatur und Dichte ermittelt wurden. Die Abweichungen betragen zwischen +0,10 % und +0,17 % und sind im Mittel dreieinhalb mal größer als die für die experimentellen Drücke von Beattie *et al.* [120] (s. Abbildung 5.10), liegen aber ebenfalls innerhalb der Unsicherheit der Zustandsgleichung (0,5 %). Der zweite Datensatz umfasst je vier untermkritische und überkritische Isothermen zwischen 405 K und 410 K für Dichten $184 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 265$. Abbildung 5.12 veranschaulicht die Abweichungen dieser experimentellen Druckdaten von mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner berechneten Werten. Der Großteil der Messpunkte weicht nicht mehr als $\pm 0,22$ % von der Zustandsgleichung ab. Lediglich für zwei Messpunkte bei $\rho = 265 \text{ kg m}^{-3}$ (+1,10 % bei 405 K; +0,71 % bei 406 K) übersteigen die Differenzen die Unsicherheit der Zustandsgleichung von 0,5 % im Druck. Im Mittel liegen die experimentell bestimmten Druckdaten 0,1 % bis 0,2 % über den Werten der Zustandsgleichung. Der Vergleich der Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigt, dass die Abweichungen der experimentellen Drücke für die beiden Datensätze von den mit der Zustandsgleichung berechneten Werten konsistent sind.

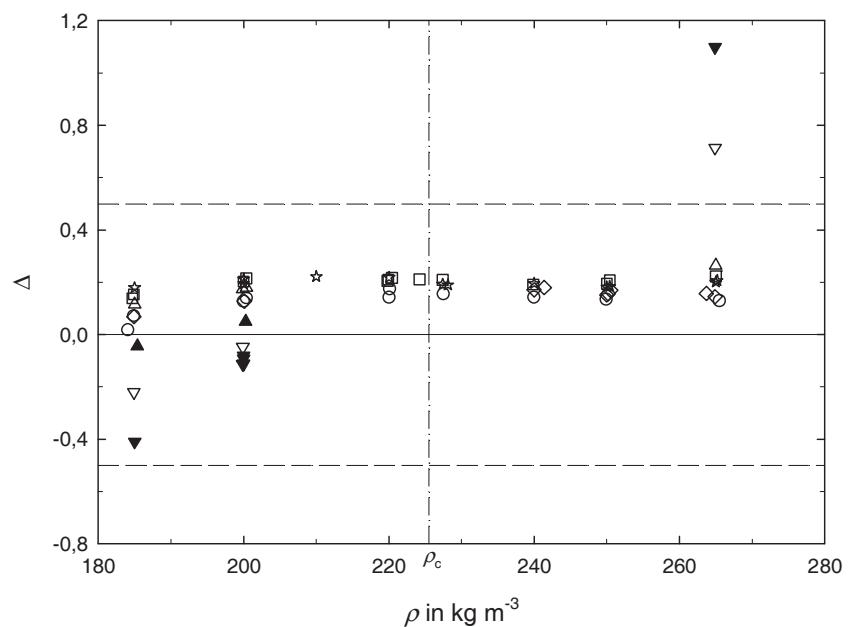


Abbildung 5.12: Vergleich experimenteller Druckdaten für Isobutan von Masui *et al.* [122] im nahe kritischen Gebiet mit Werten p_{kor} , die nach der Zustandsgleichung von Bucker und Wagner [69] berechnet wurden. $\Delta = 100(p_{\text{exp}} - p_{\text{kor}})/p_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 405 K; ∇ , 406 K; \blacktriangle , 407 K; \triangle , 407,5 K; \diamond , 407,89 K; \circ , 408 K; \square , 409 K; \star , 410 K.

6 Vergleich der experimentellen Resultate für n-Butan und Isobutan mit Viskositätszustandsflächen

Voraussetzung für die Generierung guter Viskositätskorrelationen ist, dass genaue experimentelle Daten möglichst im gesamten fluiden Gebiet vorliegen. Mit den resultierenden Korrelationen können dann zuverlässige Viskositätswerte bei interpolierten Temperaturen und Drücken bzw. Dichten erhalten werden. Ist nicht das gesamte fluide Gebiet durch Messungen abgedeckt, kann bei Verwendung geeigneter mathematischer Funktionen auch eine verlässliche Extrapolation erreicht werden. Liegen aber keine oder nur wenige und ungenaue Messergebnisse vor, müssen theoretische Vorhersagen oder auch Schätzmethoden, meist auf Grundlage des Theorems der übereinstimmenden Zustände, herangezogen werden, um die in der Ingenieurpraxis geforderten Viskositätswerte zu gewinnen. Für die in dieser Arbeit betrachteten Substanzen n-Butan und Isobutan lagen im Schrifttum genügend Daten mit hinreichender Genauigkeit vor, sodass Viskositätskorrelationen generiert wurden, mit denen die neuen Messergebnisse verglichen werden können.

Bei diesem Vergleich ist zu bedenken, dass die Daten dieser Arbeit, die im nahe kritischen Bereich (n-Butan: eine Isotherme bei 428,15 K, 3,02 K bzw. 0,71 % von $T_{c,n-C_4H_{10}}$ entfernt; Isobutan: eine Isotherme bei 410,15 K, 2,34 K bzw. 0,57 % von $T_{c,i-C_4H_{10}}$ entfernt) bestimmt wurden, durch größere Abweichungen charakterisiert sein werden, da die im Schrifttum verfügbaren Viskositätszustandsflächen keine Terme für die kritische Erhöhung der Viskosität einschließen. Ein weiteres Problem könnte darin bestehen, dass die neuen in der Abteilung Physikalische Chemie der Universität Rostock mit Schwingdrahtviskosimetern gemessenen Viskositätswerte im gasförmigen bzw. überkritischen Zustandsbereich generell von den verfügbaren Viskositätszustandsflächen abweichen. Diese Tendenz wurde bereits für die Messungen von Wilhelm *et al.* [124, 125] und Seibt *et al.* [65] an Ethan sowie von Wilhelm und Vogel [126, 127] und Seibt *et al.* an Propan festgestellt. Die Annahme basiert darauf, dass die Viskositätszustandsflächen in starkem Maße durch die zu ihrer Generierung genutzten experimentellen Daten geprägt sind und dass für n-Butan und Isobutan weitgehend nur Daten aus den gleichen Arbeitsgruppen wie im Fall von Ethan und Propan verwendet wurden. Hinzu kommt, dass die Zahl der verfügbaren Daten für n-Butan und Isobutan reduziert ist. Diese Bemerkungen machen deutlich, dass neue Viskositätszustandsflächen für Ethan, Propan, n-Butan und Isobutan generiert werden sollten, was aber nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. In Vorbereitung solcher Untersuchungen wird in Abschnitt 6.2 ein Überblick über die verfügbaren Viskositätszustandsflächen für n-Butan und Isobutan und die zu ihrer Generierung genutzten Daten des Schrifttums gegeben. Die für die Viskositätskorrelationen verwendeten Konzepte und Gleichungen, teilweise unter Berücksichtigung der für Ethan und Propan, und mögliche

Verbesserungen werden in Abschnitt 6.3 diskutiert. Im Hinblick auf neue Viskositätszustandsflächen, die die kritische Erhöhung einschließen, werden in Abschnitt 6.3.5, ausgehend von theoretischen Betrachtungen, Terme für die kritische Erhöhung formuliert, deren Parameter mit geeigneten experimentellen Daten bestimmt werden können.

Viskositätszustandsflächen werden häufig in einer funktionalen Abhängigkeit $\eta = \eta(T, \rho)$ korreliert, d. h. mit der Temperatur T und der Dichte ρ als unabhängige Variable. Vorausgesetzt wird dabei, dass die experimentellen Viskositätswerte η_{exp} zuverlässigen Temperatur- und Dichtewerten zugeordnet werden können. Im Schrifttum liegen für die meisten untersuchten Substanzen in der Regel nur Datensätze mit den experimentellen Größen Temperatur T_{exp} und Druck p_{exp} vor. Somit wird eine sehr genaue Referenzzustandsgleichung benötigt, um eine Dichte ρ_{ZGL} zu berechnen, die dann bei der Generierung einer Viskositätszustandsfläche $\eta = \eta_{\text{exp}}(T_{\text{exp}}, \rho_{\text{ZGL}})$ zur unabhängigen Variablen wird.

Eine Viskositätszustandsfläche wird nicht immer direkt aus den experimentellen und berechneten Größen Viskosität, Temperatur und Dichte erstellt. Die Werte der thermodynamischen Größen T und ρ werden häufig mit den kritischen Werten der jeweiligen Substanz reduziert. Die Werte von Transportgrößen steigen in der Regel im Bereich des kritischen Punktes an. Dies gilt vor allem für die Wärmeleitfähigkeit, weniger für die Viskosität von reinen Substanzen (s. Luettmer-Strathmann [128]). Im Gegensatz zu thermodynamischen Größen sind daher „kritische“ Werte weniger für die Reduzierung von Transporteigenschaften geeignet, obwohl Größen, die sich auf den kritischen Punkt beziehen, im Schrifttum (s. Laesecke *et al.* [129], Scalabrin *et al.* [130, 131], Quiñones-Cisneros *et al.* [132, 133]) zur Reduzierung der Viskosität vorgeschlagen wurden, z. B.:

$$H = \left(\frac{M^3 p_c^4}{R_G N_A^2 T_c} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad (6.1)$$

worin M die molare Masse, p_c den kritischen Druck und T_c die kritische Temperatur der jeweiligen Substanz darstellen. R_G ist die universelle Gaskonstante und N_A die Avogadro-Zahl. Der Faktor H geht auf Kamerlingh Onnes [134] zurück.

Im Schrifttum sind aber auch Viskositätszustandsflächen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck erfolgreich generiert worden. Laesecke [135] empfahl Transport-Korrelationen, mit denen sich Viskosität und Wärmeleitfähigkeit direkt aus Temperatur und Druck einheitlich im gesamten fluiden Gebiet berechnen lassen. Die Wahl erfolgte in Analogie zu thermodynamischen Zustandsgleichungen, wobei die Transporteigenschaft der Dichte entspricht. Die Transport-Korrelationen werden dabei explizit im Druck formuliert. Das Konzept wurde für die Beschreibung der Viskositätszustandsflächen von Wasser (Laesecke und Stephan [136]), Stickstoff (Stephan *et al.* [137]) und Sauerstoff (Laesecke *et al.* [129]) angewandt. Auch mit dem *Friction-Theory*-Konzept von Quiñones-Cisneros *et al.* [97] sowie Quiñones-Cisneros und Deiters [98] wird die Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Druck korreliert, wobei dieses Konzept auf eine Vielzahl von Substanzen angewandt wurde, vor allem n-Alkane, Erdgas- und Erdölbestandteile sowie entsprechende Mischungen.

Die Darstellung der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bzw. von Temperatur und Dichte soll im Folgenden weiter diskutiert werden.

6.1 Viskosität in Abhängigkeit von Druck und insbesondere Dichte

Die Ergebnisse der Messungen von Wilhelm und Vogel an Propan [127], die mit dem Schwingdrahtviskosimeter in der Abteilung Physikalische Chemie der Universität Rostock durchgeführt wurden, sind in Abbildung 6.1 für die Isothermen 373,15 K, 398,15 K und 423,15 K in Abhängigkeit vom Druck dargestellt, in Abbildung 6.2 in Abhängigkeit von der Dichte. Abbildung 6.1 verdeutlicht, dass sich bei niedrigem Druck (nahe Atmosphärendruck) die Viskosität mit der Temperatur vergrößert [$(\partial \eta / \partial T)_p > 0$]. In diesem Druckbereich ist der Impulstransport kinetisch durch die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen bestimmt, die mit der Temperatur ansteigt. Wenn der Druck vergrößert wird, schneiden sich die Isothermen und das Vorzeichen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei konstantem Druck wird negativ [$(\partial \eta / \partial T)_p < 0$]. Je niedriger die Temperatur benachbarter Isothermen ist, umso niedriger ist der Druck, bei dem der Schnittpunkt auftritt. In einem dichten Gas wird der Impulstransport in starkem Maße durch die zwischenmolekularen Kräfte von immer mehr Teilchen bestimmt, wobei auch die Größe der Moleküle eine Rolle spielt. Der Viskositätskoeffizient hängt dann insbesondere von der Dichte ab. Wenn bei konstantem Druck die Temperatur des Gases erhöht wird, verkleinert sich seine Dichte und schließlich auch die Viskosität. Dass die Dichte zur Darstellung der Änderung der Viskosität bei Erhöhung des Druckes besser als Parameter geeignet ist, zeigt Abbildung 6.2. Die Viskosität vergrößert sich jeweils monoton mit der Temperatur und mit der Dichte für den in der Abbildung dargestellten Zustandsbereich von Propan. Da die Isothermen in Abbildung 6.2 nahezu parallel verlaufen, ist die sogenannte Residual- oder Exzessviskosität $\eta_{\text{Res}}(T, \rho) = \eta(T, \rho) - \eta_0(T)$ nur geringfügig temperaturabhängig, was oft zur Vorhersage der Viskosität von mäßig dichten Gasen genutzt wurde. $\eta_0(T)$ ist der Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte.

Es ist darauf hinzuweisen, dass im Zustandsbereich der Flüssigkeit die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Dichte im Allgemeinen negativ ist [$(\partial \eta / \partial T)_\rho < 0$]. Das soll an der Viskositätszustandsfläche von Propan, die dem REFPROP-Standard (Lemmon *et al.* [70]) des NIST zugrunde liegt, noch weiter verdeutlicht werden. Die REFPROP-Korrelation basiert auf der Arbeit von Vogel *et al.* [138] und ist in Abbildung 6.3 als dreidimensionale Zustandsfläche dargestellt, mit Isothermen und Isochoren und das Zweiphasengebiet Dampf-Flüssigkeit einschließend. Die Isothermen und Isochoren durch das Zweiphasengebiet verlaufen weitestgehend monoton.

Abbildung 6.3 verdeutlicht für den Phasenübergang Dampf-Flüssigkeit, dass eine Viskositätszustandsfläche besser als $\eta = \eta(T, \rho)$, verglichen mit $\eta = \eta(p, T)$, dargestellt wird. Während jeder Sättigungstemperatur T_s ein fester Sättigungsdruck p_s zugeordnet ist, besteht mit der Dichte ρ die Möglichkeit, die unterschiedlichen Viskositätswerte für die gesättigte flüssige und die gesättigte gasförmige Phase zu beschreiben.

Die Dichte anstelle des Drucks als unabhängiger Parameter für eine Viskositätszustandsfläche folgt auch aus der kinetischen Theorie dichter Gase. Die Boltzmann-Gleichung ist die

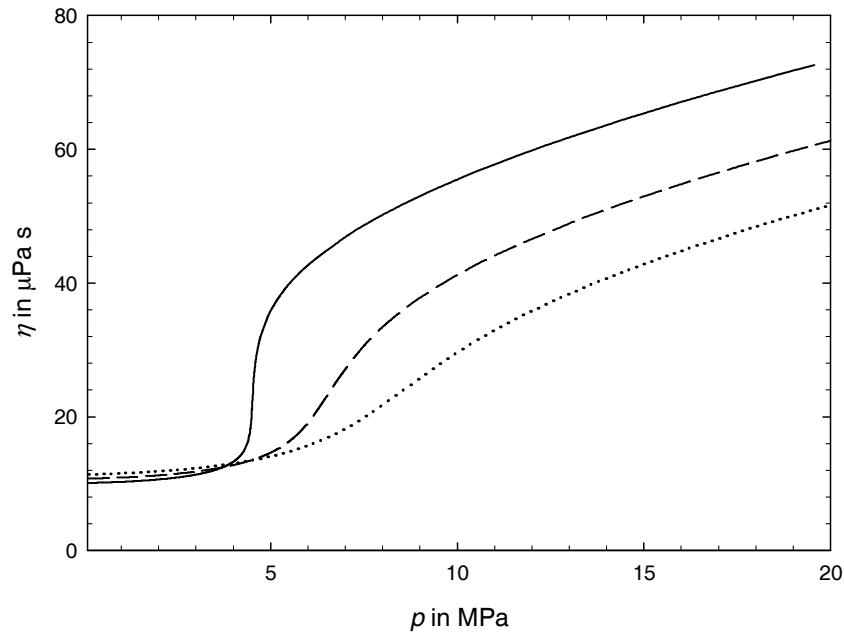


Abbildung 6.1: Experimentelle Viskositätsdaten für Propan von Wilhelm und Vogel [127] für verschiedene überkritische Isothermen als Funktion des Druckes. —, 373,15 K; —, 398,15 K; ···, 423,15 K.

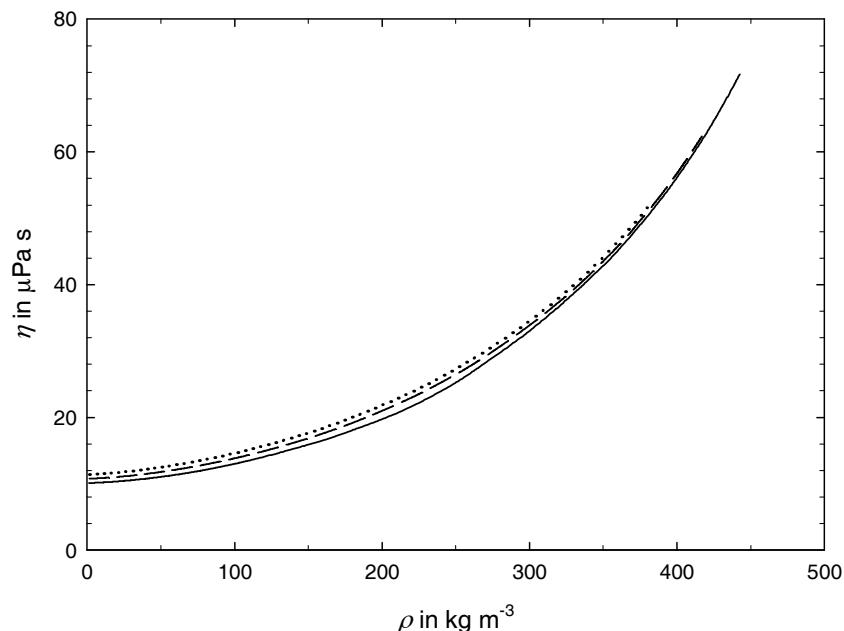


Abbildung 6.2: Experimentelle Viskositätsdaten für Propan von Wilhelm und Vogel [127] für verschiedene überkritische Isothermen in Abhängigkeit von der Dichte. —, 373,15 K; —, 398,15 K; ···, 423,15 K.

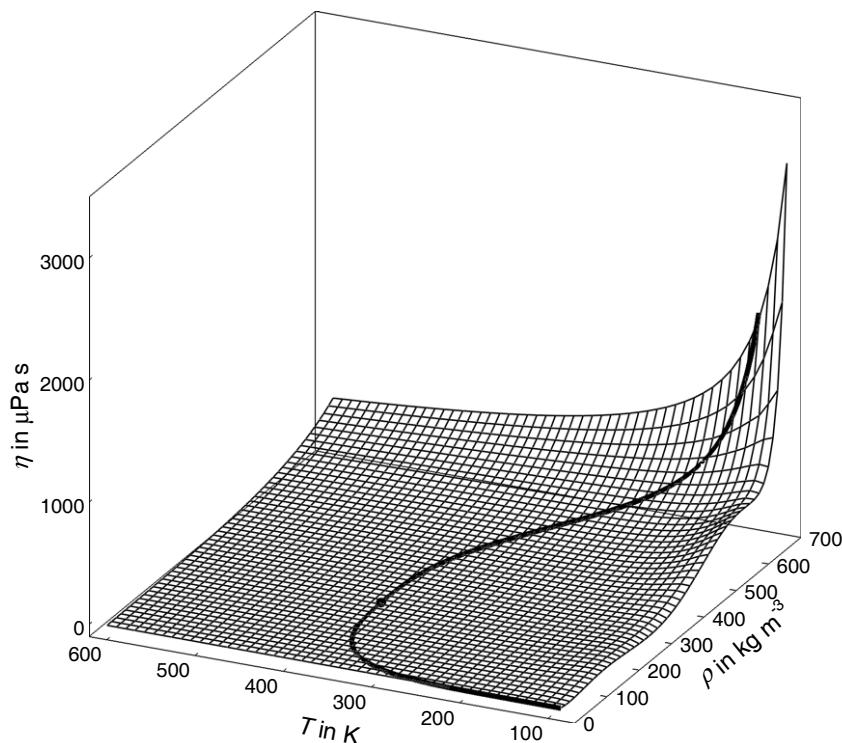


Abbildung 6.3: Viskositätszustandsfläche für Propan von Vogel *et al.* [138] für verschiedene Isothermen und Isochoren. —, Viskosität auf der Sättigungslinie; ●, Viskosität am kritischen Punkt.

Basis der kinetischen Theorie verdünnter Gase aus sphärisch-symmetrischen Teilchen nach Chapman und Enskog [139] (s. auch Hirschfelder *et al.* [140] und Maitland *et al.* [141]). Diese Theorie gilt im Prinzip für einatomige Moleküle und berücksichtigt nur die Stoßdynamik zweier isolierter Partikel im unendlichen Raum. Ihre Ergebnisse beziehen sich auf das Limit von Nulldichte, das im realen physikalischen Experiment wegen des Auftretens von Knudsen-Effekten nicht erreicht werden kann. Daher wird der Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte $\eta_0(T)$ zweckmäßigerweise durch Extrapolation von isothermen experimentellen Daten bei niedrigen Dichten auf die Dichte Null bestimmt.

In der Bogoliubov-Theorie für dichte Gase (s. Cohen [142]) wird eine systematische Verallgemeinerung der Boltzmann-Gleichung vorgenommen, wobei neben Zweier-Stößen auch die Effekte von Dreier-, Vierer- und höheren Stößen berücksichtigt werden. Zugleich ist die Differenz in den Positionen der kollidierenden Teilchen, deren sphärisch-symmetrisches Wechselwirkungspotenzial als paarweise additiv betrachtet wird, aufgrund der Größe der Teilchen einzubeziehen. Im Rahmen der Ableitung ergibt sich eine Reihe von ungekoppelten verallgemeinerten Boltzmann-Gleichungen, die einer systematischen Entwicklung in der Dichte entsprechen und schließlich in einer Virialentwicklung für den Viskositätskoeffizienten resultieren. Es ist noch zu beachten, dass bereits bei binären Stößen die Positionen der kollidierenden Teilchen aufgrund ihrer endlichen Größe differieren, was als Folge der sogenannten Stoßübertragung von Impuls oder Energie in einem Beitrag zu dem linear von der Dichte abhängigen Transportkoeffizienten resultiert. Die Beiträge aus der Stoßübertragung erhöhen

die Transportkoeffizienten mit steigender Dichte in starkem Maße.

$$\eta(T, \rho) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \eta_2(T)\rho^2 + \eta_3(T)\rho^3 + \dots \quad (6.2)$$

Bei der alternativen Methode der Zeitkorrelationsfunktionen wird die Dynamik aller Partikel des Fluids berücksichtigt und der Evolutionsoperator der Zeitkorrelationsfunktion in Potenzen der Dichte entwickelt, sodass auch für die Transportkoeffizienten eine Entwicklung in Potenzen der Dichte resultiert (s. Ernst *et al.* [143, 144]).

Untersuchungen der höheren Stoßterme für die Dynamik von drei, vier und mehr Partikeln in der Bogoliubov-Theorie zeigten, dass diese zu Divergenzen führen (s. Cohen [145], Dorfman und Cohen [146]). Die Ursache dafür besteht darin, dass nicht nur statistische, sondern auch dynamische Korrelationen berücksichtigt werden müssen. Die Dynamik von isolierten kleinen Gruppen von Teilchen (Cluster) im unendlichen Raum führt zu Divergenzen in den höheren Termen der Virialentwicklung der Transportkoeffizienten. Im realen dichten Gas können sich die Teilchen aber nicht frei bewegen, sondern werden durch Stöße mit weiteren, nicht zum Cluster gehörenden Partikeln über Abstände von einigen mittleren freien Weglängen gestört. Durch einen „cut-off“ der mittleren freien Weglänge und die Resumma-tion der am stärksten divergenten Beiträge werden die Divergenzen weitgehend eliminiert, wobei als Konsequenz zusätzliche Terme in der Dichteentwicklung auftreten, von denen der erste quadratisch logarithmisch in der Dichte sein sollte (s. Cohen [147], Dorfman und Cohen [148, 149]).

$$\eta(T, \rho) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \eta_2(T)\rho^2 + \eta_2^1(T)\rho^2 \ln \rho + \eta_3(T)\rho^3 + \dots \quad (6.3)$$

Wilhelm und Vogel [34] untersuchten bei der Auswertung ihrer Messungen mit einem Schwingdrahtviskosimeter an Argon, Krypton und Propan die Existenz eines logarithmischen Terms für die Beschreibung der Viskosität mit einer Potenzreihe in der Dichte. Sie fanden für Argon und Krypton bei Raumtemperatur, dass die Dichtereihe bis zu ρ^2 nicht für eine gute Beschreibung ausreichte. Der untersuchte zusätzliche logarithmische Term zeigte keine bessere Beschreibung der Daten gegenüber der Verwendung eines kubischen Dichteterms. Weitere experimentelle Datensätze aus der Literatur überdeckten keinen ausreichend großen Dichtebereich, um eine klare Aussage für oder gegen einen logarithmischen Term machen zu können. Wilhelm und Vogel schätzten den Einfluss eines logarithmischen Terms bei der Beschreibung der Viskosität als sehr gering ein. Seibt [23, 24] untersuchte theoretische und experimentelle Arbeiten im Hinblick auf die Existenz eines logarithmischen Terms, konnte aber im Ergebnis keine zuverlässige Aussage zur Existenz eines solchen erhalten. Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, dass ein logarithmischer Term auch mit einer Reihenentwicklung und Potenzen höherer Ordnung der Dichte ρ gleich gut beschrieben werden kann.

6.2 Viskositätskorrelationen des Schrifttums und experimentelle Daten für n-Butan und Isobutan

1987 erstellten Younglove und Ely [96] am NIST Viskositätskorrelationen für n-Butan und Isobutan, deren Zustandsbereich sich jeweils vom Tripelpunkt bis 600 K bei Drücken bis 70 bzw.

35 MPa erstreckte. Dafür ergänzten sie sicherlich den jeweils verfügbaren Datensatz mit neuen Viskositätswerten von Diller und van Poolen [150], die aus Messungen am NIST mit einem Schwingquarzviskosimeter in der flüssigen Phase bei tiefen Temperaturen resultierten. Sie verwendeten eine modifizierte Benedict-Webb-Rubin-Zustandsgleichung mit 32 Termen, um die Variablen T und ρ der Korrelationsgleichungen zu den in der Ingenieurpraxis gewünschten Variablen p und T wechselseitig zu konvertieren. Für die Repräsentation der Viskosität nutzten sie das Restgrößenkonzept ohne einen Term für die kritische Erhöhung (s. Abschnitt 6.3). Über die schließlich zur Erstellung der Korrelation verwendeten Viskositätsdaten gibt es keine Informationen in der Publikation. Die Unsicherheiten der mit den verschiedenen Korrelationen berechneten Viskositätswerte werden jeweils beim Vergleich mit den experimentellen Daten dieser Arbeit in den Abschnitten 6.4 und 6.5 gegeben.

Im Rahmen eines Forschungsprogramms der IUPAC, das diese mit dem Ziel initiierte, genaue, in sich konsistente und theoretisch gut fundierte Zustandsflächen für Transportgrößen mit industrieller Bedeutung zu entwickeln, erarbeiteten Vogel *et al.* [93, 95] um 2000 in der Abteilung Physikalische Chemie der Universität Rostock Viskositätszustandsflächen für n-Butan und Isobutan. Auch diesen Korrelationen ist das Restgrößenkonzept ohne Term für die kritische Erhöhung der Viskosität zugrunde gelegt. Dabei berücksichtigten Vogel *et al.* neue Resultate, die sie für das verdünnte Gas zwischen Raumtemperatur und 625 K mit einem Quarzglas-Schwingscheibenviskosimeter erhalten hatten [151, 152]. Die Viskositätskorrelation für n-Butan ist vom Tripelpunkt bis 500 K und 70 MPa gültig, die für Isobutan bis 600 K und 35 MPa. Die Gültigkeitsbereiche für die beiden Fluide wurden in Übereinstimmung mit der jeweiligen modifizierten Benedict-Webb-Rubin-Zustandsgleichung von Younglove und Ely [96] gewählt, wobei sich die Angaben in der Publikation von Younglove und Ely für die maximale Temperatur im Fall von n-Butan widersprechen (Appendix C: 500 K, Appendix I: 600 K). Zur Berechnung der Dichten wurden für die betrachteten Viskositätskorrelationen von Younglove und Ely [96] sowie von Vogel *et al.* [93, 95] also die gleichen thermodynamischen Zustandsgleichungen genutzt.

Für n-Butan, aber nicht für Isobutan, gibt es eine neuere Viskositätskorrelation von Quiñones-Cisneros und Deiters [98], die eine Verallgemeinerung des *Friction-Theory*-Konzepts von Quiñones-Cisneros *et al.* [97] nutzt. Prinzipiell ist bei diesem Konzept die Viskosität eines Fluids mit seiner thermodynamischen Zustandsgleichung verbunden, wobei die Viskosität im Limit von Nulldichte $\eta_0(T)$, in Analogie zum Restgrößenkonzept, abgetrennt ist. Quiñones-Cisneros und Deiters verwendeten die thermodynamische Zustandsgleichung von Span und Wagner [90], um die Viskosität von n-Butan im Temperaturbereich von 145 K bis 500 K für Drücke bis 68 MPa zu modellieren. Zur Adjustierung der Parameter ihres *Friction-Theory*-Modells setzten sie empfohlene ausgeglichene Viskositätsdaten von Zéberg-Mikkelsen [153] ein. Die Quellen des dafür genutzten Datensatzes sind auch bei Quiñones-Cisneros *et al.* aufgelistet. In diesen Datensatz sind nicht die Resultate von Küchenmeister und Vogel [151] bei kleinen Dichten eingeschlossen, während zusätzlich Daten von Sage *et al.* [154] sowie Kiran und Sen [155] bei hohen Dichten berücksichtigt wurden, die von Vogel *et al.* [93] als sekundäre Daten eingestuft wurden (s. auch Bemerkungen im nächsten Absatz).

Hendl *et al.* [156] teilten die im Schrifttum verfügbaren experimentellen Viskositätswerte für Ethan in primäre und sekundäre Datensätze ein und verwendeten die primären zur Gewinnung ihrer Viskositätszustandsfläche. Sie bewerteten die Literaturdaten vorzugsweise als

primär, wenn sie mit einem sehr genauen Messgerät, für das eine vollständige Arbeitsgleichung mit allen erforderlichen Korrekturen existiert, gemessen wurden. Allerdings mussten weitere experimentelle Werte, die mit weniger genauen Instrumenten bestimmt wurden, wie z. B. Viskosimeter mit rotierendem oder fallendem Zylinder sowie mit Schwingquarz, zu den Primärdatensätzen hinzugefügt werden, um einen möglichst großen Zustandsbereich abzudecken. Hendl *et al.* schrieben in ihrer Arbeit den Datensätzen, ausgehend von der durch die jeweiligen Autoren angegebenen Unsicherheit, nach Beurteilung der verwendeten Messmethode und Vergleich mit anderen experimentellen Daten des Schrifttums, eine relative Unsicherheit $\Delta\eta/\eta$ zu. Mit dieser wurden dann die primären experimentellen Daten im Regressionsverfahren gewichtet. Vogel *et al.* [93, 95] übernahmen dieses Vorgehen, um die im Schrifttum verfügbaren Viskositätswerte für n-Butan und Isobutan einzuschätzen und die schließlich als primär bewerteten Datensätze für die Generierung der Viskositätszustandsflächen dieser Fluide zu nutzen.

Die Druck-Temperatur-Diagramme in den Abbildungen 6.4 und 6.5 geben einen Überblick über die Verteilung der als Primärdaten eingeschätzten Viskositätswerte, die von Vogel *et al.* [93, 95] für die Erstellung der Viskositätszustandsflächen von n-Butan und Isobutan berücksichtigt wurden. Darüber hinaus sind die neuen Messwerte dieser Arbeit (s. Abschnitte 4.5 und 4.6), die mit einem Schwingdrahtviskosimeter mit integrierter Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage (s. auch Referenz 25) ermittelt wurden und sicherlich den primären Daten zuzuordnen sind, in den beiden Abbildungen dargestellt. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass die Messungen von Küchenmeister und Vogel [151, 152] neu ausgewertet wurden, wobei ein genauerer Wert der Viskosität im Limit von Nulldichte für Argon von Vogel *et al.* [157] zur Kalibrierung des Schwingscheibenviskosimeters genutzt wurde. Die Korrektur der Messungen an n-Butan und Isobutan ist zusammen mit der für die Messungen an Ethan [158] und Propan [159] im Anhang B ausführlich dargestellt. Die auf das Limit von Nulldichte extrapolierten Daten, die für die Generierung neuer Viskositätszustandsflächen genutzt werden sollten, sind in der Tabelle B.11 für n-Butan sowie in der Tabelle B.12 für Isobutan aufgeführt. Im Zusammenhang mit den Abbildungen 6.4 und 6.5 ist noch anzumerken, dass Messpunkte für die gesättigte Flüssigkeit im Temperaturbereich 136 bis 190 K (n-Butan) bzw. 115 K bis 180 K (Isobutan) nicht für die der Sättigungslinie entsprechenden Drücke, sondern für 10^{-3} MPa dargestellt sind, um eine gute Übersicht zu erreichen. Diese Daten sind entsprechend gekennzeichnet. Ebenfalls bei diesem Druck sind im Temperaturbereich von 293 bis 626 K (n-Butan) bzw. 298 K bis 627 K (Isobutan) Daten mit dem Hinweis auf das Limit von Nulldichte eingetragen. Sie wurden aus den Messungen von Küchenmeister und Vogel (s. Tabellen B.11 und B.12) sowie dieser Arbeit (s. Tabellen 4.5 und 4.6) auf die Dichte $\rho = 0 \text{ kg m}^{-3}$ extrapoliert und können keinem Druck zugeordnet werden. Für n-Butan sind die auf dieses Limit von Kestin und Yata [160] extrapolierten Werte zusätzlich berücksichtigt.

Bei kleinen Dichten nahe Atmosphärendruck wurden vorwiegend Schwingscheibenviskosimeter zur Messung der als primär eingeschätzten Viskositätswerte für n-Butan und Isobutan eingesetzt. Neben Küchenmeister und Vogel [151, 152] nutzten Kestin und Mitarbeiter diese Messmethode für ihre Untersuchungen an n-Butan [160–165] und Isobutan [165]. Ausnahmen bilden ein Wert von Dunlop [169] für Isobutan, der bei Raumtemperatur mit einem Kapil-

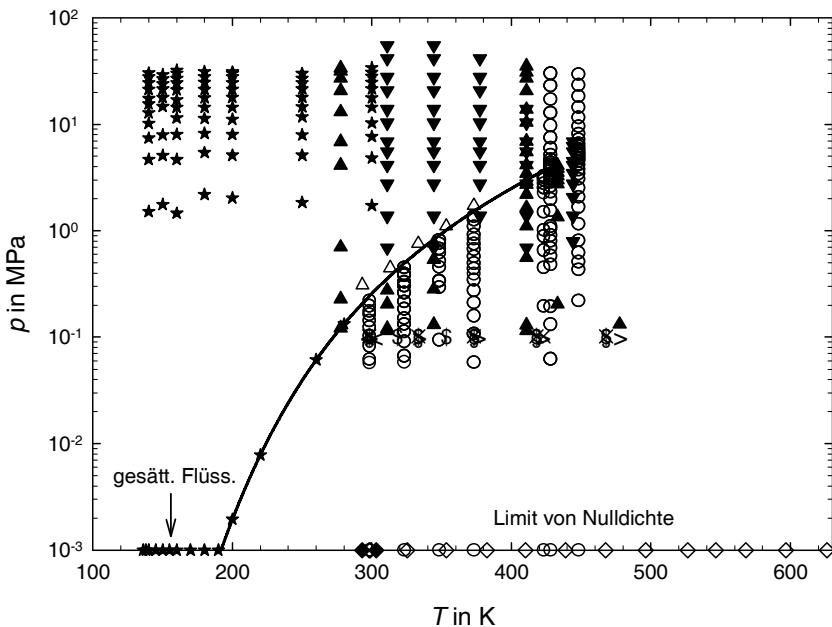


Abbildung 6.4: Verteilung der Primärdaten für die Viskosität von n-Butan in einem Druck-Temperatur-Diagramm. \blacklozenge , Kestin und Yata [160]; \diamond , Küchenmeister und Vogel [151] korrigiert (Tabelle B.11); $<$, Kestin *et al.* [161]; $>$, Kestin *et al.* [162]; \S , Abe *et al.* [163]; x , Abe *et al.* [164]; $\$$, Abe *et al.* [165]; \triangle , Swift *et al.* [166]; \blacktriangle , Carmichael und Sage [167]; \blacktriangledown , Dolan *et al.* [168]; \star , Diller und van Poolen [150]; \circ , diese Arbeit (Abschnitt 4.5). —, Sättigungslinie nach Bücker und Wagner [69], berechnet mit REFPROP 9.1 [70].

larviskosimeter bestimmt wurde, und die in dieser Arbeit berichteten Messungen mit einem Schwingdrahtviskosimeter.

Für die Messungen bei höheren Dichten im Dampf, in der flüssigen Phase bzw. in der gesättigten Flüssigkeit und im überkritischen Bereich wurden weniger genaue Instrumente eingesetzt. Für n-Butan nutzten Swift *et al.* [166] ein Viskosimeter mit fallendem Zylinder, Carmichael und Sage [167] eines mit rotierendem Zylinder. Diller und van Poolen [150] bestimmten mit einem Schwingquarzviskosimeter die Viskosität von n-Butan und Isobutan. Die Unsicherheit der mit diesen Viskosimetern erhaltenen Resultate liegt bei 2 bis 3 % und damit deutlich über der für die Ergebnisse dieser Arbeit geschätzten Unsicherheit von 0,5 %. Das gilt auch für die mit Kapillarviskosimetern durchgeführten Messungen von Dolan *et al.* [168] an n-Butan sowie von Gonzalez und Lee [170] und Agaev und Yusibova [171] an Isobutan und dabei insbesondere für die Bereiche hoher Kompressibilität. Durch deutlich erhöhte Unsicherheiten sind Messungen nahe dem kritischen Gebiet gekennzeichnet, sodass deren Resultate von Vogel *et al.* [93, 95] als sekundär bewertet wurden. Das betrifft zum einen die Messungen von Starling [172] mit einem Kapillarviskosimeter an n-Butan. Entgegen der erwarteten relativ kleinen kritischen Erhöhung der Viskositätswerte um wenige Prozent sind die Resultate von Starling durch negative Abweichungen > 30 % von der Viskositätskorrelation von Vogel *et al.* [93], die keine kritische Erhöhung einschließt, charakterisiert. Die Ergebnisse der Messungen von Agaev und Yusibova an Isobutan in der Nähe des kritischen Punktes, aber auch im

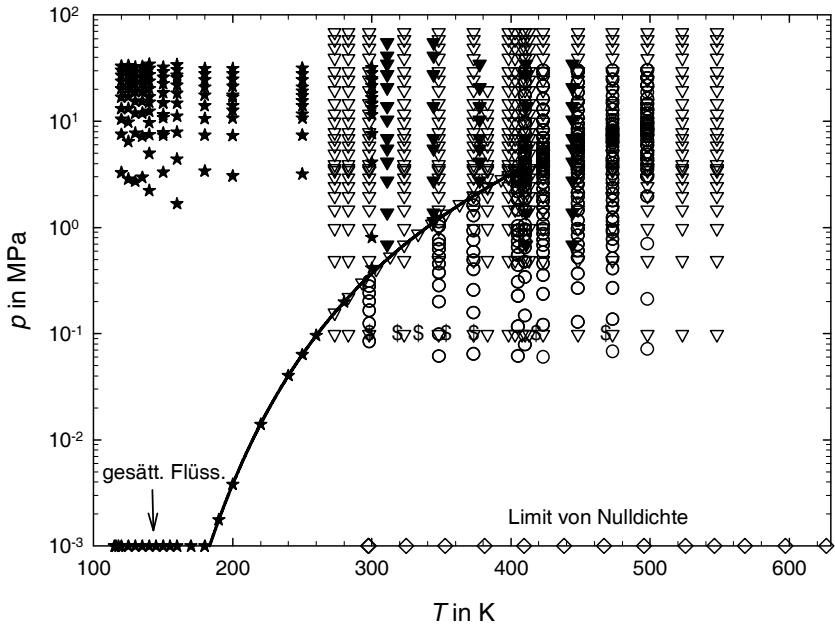


Abbildung 6.5: Verteilung der Primärdaten für die Viskosität von Isobutan in einem Druck-Temperatur-Diagramm. \diamond , Küchenmeister und Vogel [152] korrigiert (Tabelle B.12); $\$$, Abe *et al.* [165]; $\#$, Dunlop [169]; \blacktriangledown , Gonzalez und Lee [170]; \triangledown , Agaev und Yusibova [171]; \star , Diller und van Poolen [150]; \circ , diese Arbeit (Abschnitt 4.6). —, Sättigungscurve nach Bucker und Wagner [69], berechnet mit REFPROP 9.1 [70].

gesättigten Dampf, wurden von Vogel *et al.* [95] aufgrund möglicher Messfehler und wegen der hohen Kompressibilität in der Gasphase als sekundär eingestuft.

6.3 Viskositätskorrelationen auf Basis des Restgrößenkonzepts und des *Friction-Theory-Modells*

Sowohl nach dem Restgrößenprinzip als auch nach dem *Friction-Theory*-Konzept ergibt sich der Viskositätskoeffizient eines reinen Fluids η als Summe aus additiven Termen. Beim Restgrößenkonzept wird die Viskosität η als Funktion von Temperatur T und Dichte ρ betrachtet, die kritische Erhöhung der Viskosität explizit berücksichtigt und die Residualviskosität zum Teil noch aufgespalten:

$$\eta(T, \rho) = \eta_0(T) + \eta_{\text{Res}}(T, \rho) + \eta_c(T, \rho), \quad (6.4)$$

$$\eta_{\text{Res}}(T, \rho) = \eta_1(T)\rho + \eta_h(T, \rho), \quad (6.5)$$

$$\eta_1(T) = B_\eta(T)\eta_0(T). \quad (6.6)$$

In Gleichung 6.4 stellen η_0 den Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte, η_{Res} den Viskositätskoeffizienten im fluiden Bereich moderater und hoher Dichten und η_c die kritische Erhöhung der Viskosität nahe dem kritischen Punkt dar. $\eta_1(T)$ entspricht dem Koeffizienten für die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität, während $B_\eta(T)$ der zweite Viskositätsvirialkoeffizient ist. η_h repräsentiert den Beitrag mittlerer und hoher Dichten zum Viskositätskoeffizienten.

fizienten. Ein Teil der additiven Terme kann unabhängig voneinander unter Berücksichtigung von Ergebnissen der kinetischen Theorie modelliert werden.

Das *Friction-Theory*-Konzept von Quiñones-Cisneros *et al.* [97] basiert im Unterschied zu anderen Näherungen auf der klassischen Mechanik, speziell auf einer Erweiterung des Reibungsgesetzes von Amontons und Coulomb. Die *Friction-Theory* bezieht die Viskosität eines Fluids auf seine thermodynamische Zustandsgleichung, wobei die Normalspannung durch einen abstoßenden (repulsiven) und einen anziehenden (attraktiven) Beitrag zum thermodynamischen Druck gegeben ist und die Scherspannung dann in Analogie dazu aus repulsiven und attraktiven Termen besteht. Ursprünglich wurde die *Friction-Theory* auf kubische Zustandsgleichungen vom van-der-Waals-Typ angewandt, die durch explizite repulsive und attraktive Terme charakterisiert sind (s. Referenzen 97 und 153). Mit einer pragmatischen Verallgemeinerung, bei der die repulsiven und attraktiven Terme der Zustandsgleichung nach dem Konzept des inneren Drucks festgelegt werden, wurde die Anwendung der *Friction-Theory* auf praktisch alle Typen von Zustandsgleichungen einschließlich solcher, die auf einer statistischen oder Renormalisierungs-Theorie basieren, und hoch genauer empirischer Zustandsgleichungen erweitert [98]. Die Viskosität wird mit dem *Friction-Theory*-Konzept in Abhängigkeit von Temperatur und Druck korreliert, wobei die Viskosität in einen Term für das verdünnte Gas und einen *Friction*-Term aufgespalten wird:

$$\eta(p,T) = \eta_0(T) + \eta_F(p,T). \quad (6.7)$$

Der Term für das verdünnte Gas ist mit dem Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte, η_0 , identisch, während sich das *Friction-Theory*-Konzept nur auf den Term η_F (s. Abschnitt 6.3.3) bezieht.

Da in den für n-Butan und Isobutan verfügbaren Viskositätskorrelationen von Younglove und Ely [96], Vogel *et al.* [93, 95] sowie Quiñones-Cisneros und Deiters [98] jeweils $\eta_0(T)$ von den anderen Beiträgen separiert ist, werden im Folgenden der Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte gemeinsam und die anderen Terme gesondert betrachtet.

6.3.1 Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte

Der erste Summand in den Gleichungen 6.4 und 6.7, der Viskositätskoeffizient im sogenannten Limit von Nulldichte, berücksichtigt den Beitrag der molekularen Zwei-Körper-Wechselwirkungen (s. z. B. Vesovic *et al.* [173]) und ist nur von der Temperatur abhängig. Die kinetische Theorie verdünnter einatomiger Gase nach Chapman und Enskog (s. Maitland *et al.* [141]) ist zur Wiedergabe der Viskosität im Limit von Nulldichte für molekulare Gase wie n-Butan und Isobutan im Prinzip nicht geeignet. Vielmehr müsste die formale kinetische Theorie für verdünnte gasförmige Systeme aus Molekülen [174] genutzt werden. Diese beschreibt die Transporteigenschaften molekularer Gase in Abhängigkeit von einem bzw. mehreren effektiven Streuquerschnitten. Für eine Reihe von verdünnten einfachen molekularen Gasen wurden bereits Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte mit einer zu guten Experimenten vergleichbaren Genauigkeit berechnet, z. B. für CO₂ [175], CH₄ [176], H₂O [177] und H₂S [178]. Ein Vorteil der theoretischen Berechnung von $\eta_0(T)$ besteht darin, dass bei niedrigen

und hohen Temperaturen, wo experimentelle Daten von geringerer Genauigkeit oder gar keine vorliegen, zuverlässige Werte zugänglich sind. Da im Fall von n-Butan und Isobutan eine theoretische Berechnung von $\eta_0(T)$ mit der kinetischen Theorie für verdünnte molekulare Gase bisher noch nicht möglich ist, wurde das Ergebnis der kinetischen Theorie für verdünnte einatomige Gase zur Korrelation der Viskosität im Limit von Nulldichte durch Küchenmeister und Vogel [151, 152] genutzt.

$$\eta_0(T) = \frac{0,021357\sqrt{MT}}{\sigma^2 \mathfrak{S}_\eta^*(T^*)} \quad (6.8)$$

mit

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}_\eta^* = \frac{\mathfrak{S}_\eta}{\pi \sigma^2} \quad (6.9)$$

sowie

$$\ln \mathfrak{S}_\eta^*(T^*) = \sum_{i=0}^n a_i (\ln T^*)^i. \quad (6.10)$$

Hier ist M die molare Masse in kg kmol^{-1} , während T und η in K und $\mu\text{Pa s}$ sind. Die Größe \mathfrak{S}_η^* repräsentiert den reduzierten effektiven Streuquerschnitt $\mathfrak{S}^*(2000)$ der ersten Näherung der kinetischen Theorie für den Viskositätskoeffizienten und einen Korrekturfaktor für die Näherungen höherer Ordnung. T^* ist die reduzierte Temperatur. ε/k_B (in K) ist ein Skalenparameter für die Energie, der mit der Tiefe des zwischenmolekularen Potenzials in Beziehung steht. σ (in nm) ist ein Skalenparameter für die Länge und mit dem Stoßdurchmesser des Potenzials verbunden. Die Gleichung 6.10 repräsentiert im Prinzip ein universelles Funktional im Rahmen einer empirischen Erweiterung des Theorems der korrespondierenden Zustände für einatomige Gase. Bich *et al.* [179] leiteten dafür eine Korrelation mit universellen Koeffizienten a_i und individuellen Skalenfaktoren ε/k_B und σ für einatomige Gase ab. Küchenmeister und Vogel zeigten, dass eine solche universelle Korrelation ihrer auf die Dichte Null extrapolierten Viskositätswerte für n-Butan und Isobutan ungeeignet ist. Sie nutzten schließlich individuelle Korrelationen mit drei Parametern a_i ($i = 0, 1, 2$) in Gleichung 6.10 (s. auch Abschnitt 6.3.2.1).

Younglove und Ely [96] verwendeten zur Beschreibung von $\eta_0(T)$ in ähnlicher Weise ein universelles Funktional, in dem neun Koeffizienten für ein mit dem effektiven Streuquerschnitt in Beziehung stehendes Stoßintegral genutzt wurden und ε/k_B sowie σ adjustierbare Parameter waren.

Mit einer empirischen Gleichung der Form

$$\eta_0(T) = d_0 + d_1 \theta^{0.25} + d_2 \theta^{0.5} \quad (6.11)$$

und $\theta = TT_c^{-1}$ repräsentierten Quiñones-Cisneros und Deiters [98] den Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte. Die Parameter d_i in Gleichung 6.11 bestimmten sie durch Anpassen an experimentelle Viskositätsdaten bei kleinen Dichten, wobei die Gleichung 6.11 mit einem linearen *Friction-Theory*-Modell gekoppelt wurde, um den Beitrag zum Viskositätskoeffizienten für die Anfangsdichteabhängigkeit $\eta_1(T)$ zu berücksichtigen (s. Abschnitt 6.3.3).

6.3.2 Residualviskosität

Der Term η_{Res} in Gleichung 6.4 berücksichtigt für den gesamten fluiden Bereich außerhalb des nahe kritischen Gebietes die Erhöhung der Viskosität, die durch die Zunahme der Dichte im Vergleich mit der Viskosität im Limit von Nulldichte bewirkt wird.

6.3.2.1 Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität

Auch für die Korrelation der Temperaturfunktion des zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten $B_\eta(T)$ kann ein theoretisches Modell genutzt werden. Rainwater und Friend [73, 74] entwickelten dafür eine Theorie auf der Grundlage des Lennard-Jones-(12-6)-Potenzials. Dabei wurden zwei Verhältnisse von Potenzialparametern δ_{WW} und θ_{WW} , die sich auf die Wechselwirkung zwischen einem Monomer und einem Dimer sowie zwischen zwei Monomeren beziehen, durch Anpassen der theoretischen Ausdrücke an experimentelle $B_\eta(T)$ -Daten für ein- und vielatomige Gase bestimmt. Werte für δ_{WW} und θ_{WW} sowie für die reduzierten zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten $B_\eta^*(T^*)$ wurden von Rainwater und Friend und später von Bich und Vogel [75, 180] publiziert. Für eine sichere Extrapolation zu tiefen reduzierten Temperaturen $T^* \approx 0,3$ sollte nach einem Vorschlag von Vogel *et al.* [138] die folgende Beziehung genutzt werden:

$$B_\eta^*(T^*) = \frac{B_\eta(T)}{N_A \sigma^3} = \sum_{i=0}^6 b_i (T^*)^{-0,25i} + b_7 (T^*)^{-2,5} + b_8 (T^*)^{-5,5}, \quad (6.12)$$

wobei B_η in $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ und N_A die Avogadro-Konstante sind.

Da die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von n-Butan bzw. Isobutan von komplizierten und unbekannten Potenzialhyperflächen abhängen, wurden von Vogel *et al.* [93, 95] für beide Fluide nicht nur individuelle Korrelationen für den Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte, sondern auch für den zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten abgeleitet. Die Werte der Skalenfaktoren ε/k_B und σ in den Gleichungen 6.8, 6.9 und 6.10 für $\eta_0(T)$ sowie in der Gleichung 6.12 für $B_\eta(T)$ sind aufgrund der für einatomige Gase gewählten theoretischen Ansätze ohne exakte physikalische Grundlage und damit willkürlich. Um die Zahl der Parameter bei der Berechnung der Viskositätskoeffizienten niedrig zu halten, wurden dieselben Werte für die Skalenfaktoren in den individuellen Korrelationen von $\eta_0(T)$ und $B_\eta(T)$ gewählt. Zunächst wurden die individuellen Skalenfaktoren durch Anpassen der theoretischen $B_\eta^*(T^*)$ -Werte für die Parameterverhältnisse δ_{WW} und θ_{WW} von Bich und Vogel [75, 138] gemäß Gleichung 6.12 an die experimentellen $B_\eta(T)$ -Daten für n-Butan bzw. Isobutan ermittelt. Mit diesen Skalenfaktoren wurden dann neue Koeffizienten a_i eines individuellen Funktionalen \mathfrak{S}_η^* bestimmt, indem die Gleichungen 6.8 bis 6.10 an experimentelle, durch Extrapolation auf die Dichte $\rho = 0$ gewonnene $\eta_0(T)$ -Werte für n-Butan bzw. Isobutan angepasst wurden.

Younglove und Ely [96] verwendeten in ihren Viskositätskorrelationen einen empirischen Ansatz für $\eta_1(T)$ mit prinzipiell vier Parametern. Im Ergebnis der Anpassung an den von ihnen gewählten Datensatz resultierte für $\eta_1(T)$ sowohl im Fall von n-Butan als auch von Isobutan jeweils nur ein konstanter positiver, von der Temperatur unabhängiger Wert.

6.3.2.2 Höhere Terme der Residualviskosität

Während für den zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten $B_\eta(T)$ bzw. den Koeffizienten für die Anfangsdichteabhängigkeit η_1 ein theoretisches Modell verfügbar ist (s. Abschnitt 6.3.2.1), ist der theoretische Hintergrund des zweiten Summanden η_h der Residualviskosität in Gleichung 6.5 noch nicht abschließend untersucht.

Vogel *et al.* [138] nutzten im Fall der Viskositätszustandsfläche von Propan für die Repräsentation des Summanden η_h ein Doppelpolynom in reduzierter Dichte und reziprok reduzierter Temperatur zusammen mit einem Batschinski-Hildebrand-Term für das freie Volumen. Mit diesem Term, der durch eine temperaturabhängige reduzierte Dichte engster Packung δ_0 charakterisiert ist, wurde der starke Anstieg der Viskosität in der flüssigen Phase berücksichtigt und „Schwingungen“ der Viskositätszustandsfläche im Zweiphasengebiet entgegengewirkt. Die Modifikation des Terms bestand darin, dass die gesondert behandelte lineare Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität von einem durch Laesecke [135] vorgeschlagenen Ausdruck abgezogen wurde.

$$\Delta\eta_h(\delta, \theta) = \sum_{i=2}^n \sum_{j=0}^m e_{ij} \frac{\delta^i}{\theta^j} + f_1 \left[\frac{\delta}{\delta_0(\theta) - \delta} - \frac{\delta}{\delta_0(\theta)} \right], \quad (6.13)$$

$$\delta_0(\theta) = g_1 \left[1 + \sum_{k=2}^{n_k} g_k \theta^{0,5(k-1)} \right], \quad (6.14)$$

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \text{und} \quad \theta = \frac{T}{T_c}. \quad (6.15)$$

Dieser Ansatz wurde durch Vogel *et al.* [93, 95] auch für die Generierung der Viskositätszustandsflächen von n-Butan und Isobutan eingesetzt. Neben f_1 , g_1 und g_2 waren im Fall von n-Butan sieben der e_{ij} -Koeffizienten und für Isobutan zwölf der e_{ij} -Koeffizienten für eine angemessene Beschreibung der primären Datensätze erforderlich.

Younglove und Ely [96] verwendeten einen empirischen Ansatz mit exponentiellen Termen für die Temperatur- und Dichteabhängigkeit des Summanden η_h einschließlich von sieben adjustierbaren Parametern:

$$\eta_h(T, \rho) = e^{A_1} - e^{A_2} \quad (6.16)$$

mit

$$A_1(T, \rho) = a_1 + a_2 T^{-1} + \rho^{0,1} \left(a_3 + a_4 T^{-1,5} \right) + \rho^{0,5} (\delta - 1) (a_5 + a_6 T^{-1} + a_7 T^{-2}), \quad (6.17)$$

$$A_2(T) = a_1 + a_2 T^{-1}. \quad (6.18)$$

6.3.3 Friction-Term

Für viele Anwendungen des *Friction-Theory*-Modells, vor allem für solche, die kubische Zustandsgleichungen einschließen, nutzten Quiñones-Cisneros *et al.* [97] den folgenden Ansatz

für den zweiten Summanden in Gleichung 6.7:

$$\eta_F(p, T) = \sum_{i=1}^{n_a} \kappa_{a,i} p_a^i + \sum_{i=1}^{n_r} \kappa_{r,i} p_r^i. \quad (6.19)$$

$\kappa_{a/r,i}$ sind temperaturabhängige Reibungsparameter für ein Fluid mit newtonschem Verhalten, die auf die attraktiven und repulsiven Beiträge zum normalen thermodynamischen Druck p_a bzw. p_r bezogen sind:

$$p = p_a + p_r. \quad (6.20)$$

Mit maximal $n_a = 2$ für den attraktiven Term als auch $n_r = 2$ für den repulsiven Term wurde das Modell auf viele Systeme mit industrieller Bedeutung in weiten Bereichen von Temperatur und Druck in befriedigender Weise angewandt (s. [98] und Referenzen darin).

Quiñones-Cisneros und Deiters [98] schlugen im Zusammenhang mit einer Verallgemeinerung auf Basis des Konzepts des inneren Drucks vor, den repulsiven Term in den Idealgas-Anteil und einen Restterm zu separieren:

$$p_r = p_{id} + \Delta p_r. \quad (6.21)$$

Der Idealgas-Term ist von erster Ordnung in der Dichte, während der restliche repulsive Beitrag und der attraktive Term von höherer Ordnung sind. Bei Ausschluss des Idealgas-Terms ist nach Quiñones-Cisneros und Deiters der Viskositätskoeffizient für die Anfangsdichteabhängigkeit $\eta_1(T)$ immer Null, was theoretischen und experimentellen Resultaten, insbesondere auch für n-Butan und Isobutan, entgegen steht.

Schließlich empfahlen Quiñones-Cisneros und Deiters [98] als allgemeinen Ansatz für den *Friction*-Term:

$$\eta_F(p, T) = \kappa_a p_a + \kappa_i p_{id} + \kappa_r \Delta p_r + \kappa_{aa} p_a^2 + \kappa_{ii} p_{id}^2 + \kappa_{rr} (\Delta p_r)^2, \quad (6.22)$$

wobei die Temperaturabhängigkeit der *Friction*-Koeffizienten durch folgende Beziehungen gegeben ist:

$$\kappa_a = (a_0 + a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2) \tau, \quad (6.23)$$

$$\kappa_{aa} = (A_0 + A_1 \psi_1 + A_2 \psi_2) \tau^3, \quad (6.24)$$

$$\kappa_r = (b_0 + b_1 \psi_1 + b_2 \psi_2) \tau, \quad (6.25)$$

$$\kappa_{rr} = (B_0 + B_1 \psi_1 + B_2 \psi_2) \tau^3, \quad (6.26)$$

$$\kappa_i = [c_0 + c_1 \psi_1 + c_2 f(\tau)] \tau, \quad (6.27)$$

$$\kappa_{ii} = (C_0 + C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2) \tau^3, \quad (6.28)$$

$$\psi_1 = e^\tau - 1, \quad (6.29)$$

$$\psi_2 = e^{\tau^2} - 1, \quad (6.30)$$

$$\tau = \frac{T_c}{T}. \quad (6.31)$$

Dieses Modell ist mit insgesamt 18 adjustierbaren Parametern sehr flexibel, wobei die Zahl der Parameter aufgrund der für eine spezielle Substanz vorliegenden primären Viskositätsdaten

reduziert sein kann. Im Fall von n-Butan wurden zwölf Parameter an die ausgewählten Viskositätsdaten von Zéberg-Mikkelsen [153] angepasst; dabei wurden alle Parameter im dritten Summanden der Gleichungen 6.23 bis 6.28 Null gesetzt, d. h. a_2, A_2, b_2, B_2, c_2 und C_2 .

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass Gleichung 6.27 zusammen mit dem Idealgas-Term in Gleichung 6.22 den Viskositätskoeffizienten der Anfangsdichteabhängigkeit $\eta_1(T)$ repräsentiert.

6.3.4 Extrapolationsverhalten der Viskositätszustandsflächen

Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer Viskositätskorrelation ist ihr Extrapolationsverhalten zu höheren Temperaturen, aber auch zu höheren Drücken bzw. Dichten, von großer Bedeutung. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass die Zuverlässigkeit experimenteller Viskositätsdaten mit steigender Temperatur und steigendem Druck abnimmt. Schließlich spielt auch die Auswahl der als primär beurteilten und für die Generierung einer Viskositätszustandsfläche genutzten Daten eine erhebliche Rolle. Im Hinblick auf den Vergleich mit den für n-Butan und Isobutan in der Datenbank des NIST empfohlenen Viskositätskorrelationen wird in diesem Abschnitt das jeweilige Extrapolationsverhalten untersucht. Dazu wurden die Residualviskosität η_{Res} (s. Gleichung 6.4 und Abschnitt 6.3.2) bzw. der *Friction*-Term η_F (s. Gleichung 6.7 und Abschnitt 6.3.3) durch Subtraktion der temperaturabhängigen Viskosität für das Limit von Nulldichte $\eta_{0,\text{kor}}(T)$ von den Werten der Gesamtkorrelation $\eta_{\text{kor}}(T,\rho)$ bzw. $\eta_{\text{kor}}(p,T)$ als Differenz ($\eta_{\text{kor}} - \eta_{0,\text{kor}}$) für jeweils vier überkritische Isothermen bis 600 K und Dichten bis zum maximalen Druck von 70 MPa berechnet. Die Residualviskosität und analog der *Friction*-Term sind im Allgemeinen durch eine geringe Temperaturabhängigkeit charakterisiert, d. h. Werte für Isothermen sollten als Funktion der Dichte nahezu einer gemeinsamen Kurve entsprechen.

Für die beiden Viskositätskorrelationen von Vogel *et al.* [93, 95] sind die Werte der Residualviskosität in Abhängigkeit von der Dichte in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Abbildung zeigt für n-Butan nach Vogel *et al.* [93] im Temperaturbereich 430 K bis 600 K relative Abweichungen bis zu 25 % zwischen den Werten für benachbarte Isothermen. Das schlechte Extrapolationsverhalten zu hoher Temperatur kann auch noch durch die Auswahl primärer Viskositätsdaten geringer Zuverlässigkeit im Bereich mittlerer Dichten $100 \leq \rho / \text{kg m}^{-3} \leq 400$ beeinflusst sein. Aus den für Isobutan dargestellten Werten der Residualviskosität für die Viskositätszustandsfläche nach Vogel *et al.* [95] bei Temperaturen zwischen 410 K und 600 K geht hervor, dass nur die Werte für die Isotherme 600 K von denen für die anderen Isothermen abweichen. Diese Viskositätskorrelation ist durch ein gutes, aber noch etwas verbesserungsfähiges Extrapolationsverhalten charakterisiert.

In Abbildung 6.7 ist die Residualviskosität der Viskositätszustandsflächen nach Younglove und Ely [96] für n-Butan und Isobutan in Abhängigkeit von der Dichte dargestellt. Während sich die Werte im Fall von n-Butan für die einzelnen Isothermen kaum unterscheiden, was auf ein gutes Extrapolationsverhalten hindeutet, weichen im Fall von Isobutan die Werte bei

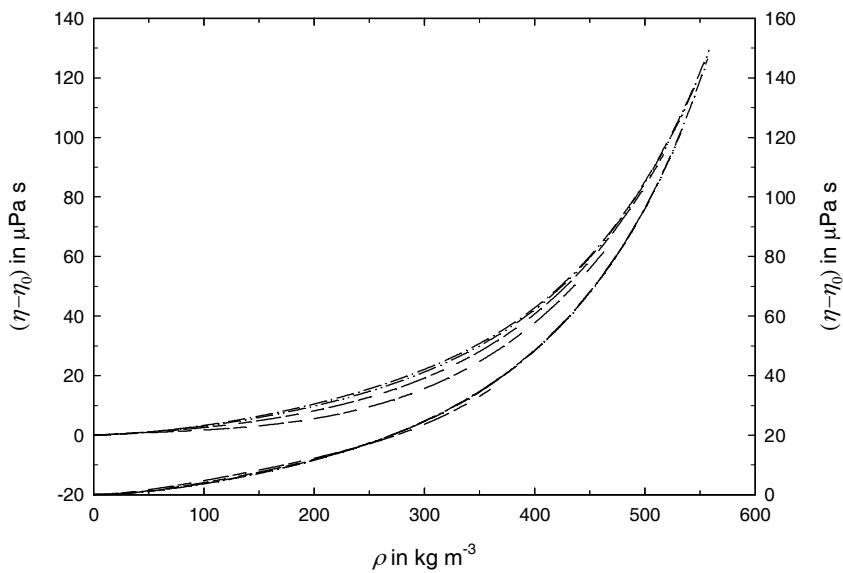


Abbildung 6.6: Berechnete Werte für die Residualviskosität ($\eta_{\text{kor}} - \eta_{0,\text{kor}}$) von n-Butan und Isobutan bei Temperaturen zwischen 430 K (n-Butan) bzw. 410 K (Isobutan) und 600 K in Abhängigkeit von der Dichte. — · —, 430 K (n-Butan) bzw. 410 K (Isobutan); — · · —, 450 K; — — —, 500 K; — —, 600 K. Linke Ordinate: Viskositätszustandsfläche für n-Butan von Vogel *et al.* [93]. Rechte Ordinate: Viskositätszustandsfläche für Isobutan von Vogel *et al.* [95].

höheren Dichten deutlich voneinander ab. Dies ist als ein schlechteres Extrapolationsverhalten zu bewerten.

Abbildung 6.8 veranschaulicht den *Friction*-Term der Viskositätszustandsfläche nach Quiñones-Cisneros und Deiters [98] für n-Butan in Abhängigkeit von der Dichte. Der *Friction*-Term zeigt zum einen im Dichtebereich $100 \leq \rho / \text{kg m}^{-3} \leq 300$ Abweichungen bis zu 30 % zwischen den Werten für die einzelnen Isothermen, zum anderen auch noch größere Abweichungen für Dichten $\rho > 400 \text{ kg m}^{-3}$. Die ersten könnten mit bei der Generierung dieser Viskositätszustandsfläche verwendeten Viskositätsdaten aus dem Schrifttum (Sage *et al.* [154], Kiran und Sen [155]), die von Vogel *et al.* [93] als sekundär eingestuft wurden, im Zusammenhang stehen. Insgesamt ist das Extrapolationsverhalten für die Viskositätszustandsfläche von Quiñones-Cisneros und Deiters als schlecht zu beurteilen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das Extrapolationsverhalten der verfügbaren Viskositätskorrelationen für n-Butan und Isobutan höheren Ansprüchen nicht genügt. Eine Verbesserung der Situation erfordert aber nicht nur geeignete Korrelationsgleichungen, sondern auch zuverlässigere Viskositätsdaten bei höheren Temperaturen und höheren Drücken bzw. Dichten.

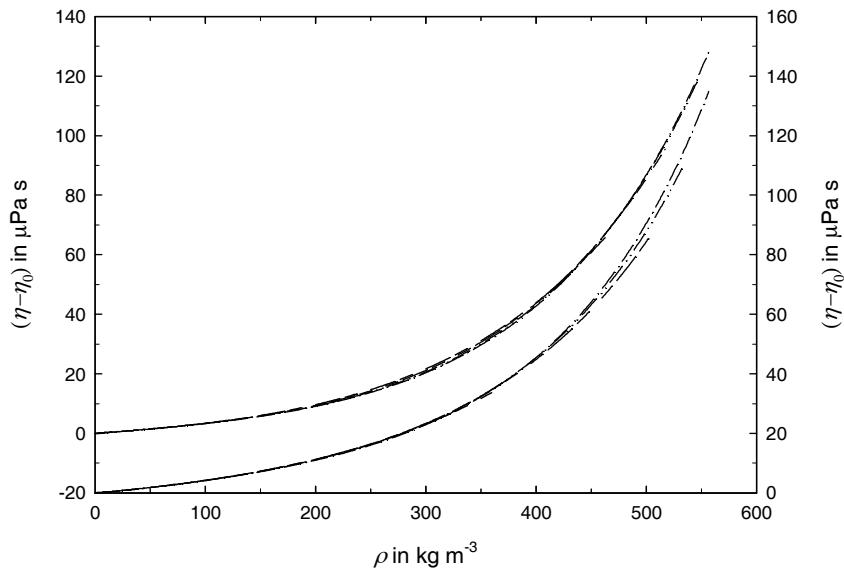


Abbildung 6.7: Berechnete Werte für die Residualviskosität ($\eta_{\text{kor}} - \eta_{0,\text{kor}}$) von n-Butan und Isobutan bei Temperaturen zwischen 430 K (n-Butan) bzw. 410 K (Isobutan) und 600 K in Abhängigkeit von der Dichte. — · —, 430 K (n-Butan) bzw. 410 K (Isobutan); — · · —, 450 K; — — —, 500 K; — — —, 600 K. Linke Ordinate: Viskositätszustandsfläche für n-Butan von Younglove und Ely [96]. Rechte Ordinate: Viskositätszustandsfläche für Isobutan von Younglove und Ely.

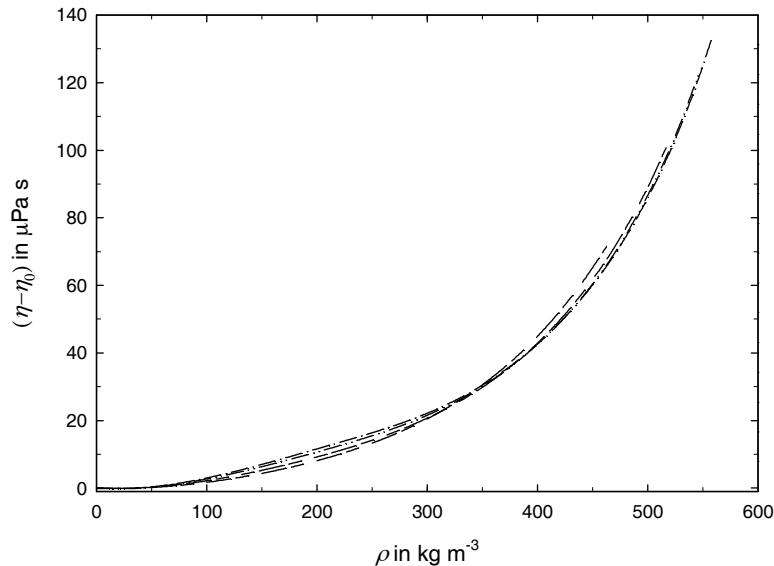


Abbildung 6.8: Berechnete Werte für den *Friction-Term* ($\eta_{\text{kor}} - \eta_{0,\text{kor}}$) der Viskositätszustandsfläche von Quiñones-Cisneros und Deiters [98] für n-Butan bei Temperaturen zwischen 430 K und 600 K in Abhängigkeit von der Dichte. — · —, 430 K; — · · —, 450 K; — — —, 500 K; — — —, 600 K.

6.3.5 Viskosität im nahe kritischen Bereich

Der Summand η_c in Gleichung 6.4 soll die kritische Erhöhung der Viskosität in der Nähe des kritischen Gebietes nachbilden. In früheren Arbeiten zu Viskositätszustandsflächen für Ethan [96], Propan [138], n-Butan [93] und Isobutan [95] ist die kritische Erhöhung nicht berücksichtigt worden, da verlässliche Messwerte im nahe kritischen Gebiet nicht verfügbar waren. Eine Ausnahme bildet die von Hendl *et al.* [156] generierte Viskositätszustandsfläche für Ethan, die einen theoretisch bestimmten Term für die kritische Erhöhung der Viskosität einschließt und deren berechnete Werte mit experimentellen Daten von Iwasaki und Takahashi [181] verglichen wurden. Neue experimentelle Daten von Seibt *et al.* [65] für Ethan und Propan sowie die Daten dieser Arbeit für n-Butan (s. Abschnitt 4.5) und Isobutan (s. Abschnitt 4.6), die auf präzisen Messungen im nahe kritischen Bereich basieren, können zukünftig genutzt werden, um Viskositätszustandsflächen zu entwickeln, die die kritische Erhöhung einschließen.

Es ist gut bekannt, dass in fluiden Systemen nahe eines kritischen Punktes weitreichende thermische Fluktuationen dominant werden und Anomalien in den thermodynamischen und Transporteigenschaften hervorrufen. In der Folge divergieren sowohl die Wärmeleitfähigkeit λ als auch die Viskosität η eines Fluids am kritischen Punkt. Dieses Verhalten der Transporteigenschaften wird im Schrifttum mit zwei theoretischen Ansätzen nachgebildet, mit der dynamischen Renormierungsgruppentheorie sowie mit der Modenkopplungstheorie der kritischen Dynamik. Der Zusammenhang zwischen den beiden theoretischen Näherungen wurde von Hohenberg und Halperin [182] diskutiert. Die Renormierungsgruppentheorie eignet sich sehr gut zur Vorhersage des asymptotischen Verhaltens der Transportkoeffizienten am kritischen Punkt sowie zum Verständnis der Konzepte der dynamischen Skalierung und der Universalitätsklassen. Demgegenüber bietet die Modenkopplungstheorie den Vorteil, dass sie leicht außerhalb der kritischen Region benutzt werden kann und damit ein guter Übergang vom kritischen in das nahe kritische Gebiet ermöglicht wird.

Die Viskosität η divergiert asymptotisch am kritischen Punkt (s. Bhattacharjee *et al.* [183] sowie Sengers und Luettmer-Strathmann [184]) gemäß

$$\eta \approx \eta_g (Q_0 \xi)^{z_\eta} \quad (6.32)$$

mit

$$\eta_g = \eta_0 + \eta_{\text{Res.}} \quad (6.33)$$

In Gleichung 6.32 sind Q_0 eine systemabhängige Amplitude, ξ die Korrelationslänge, die den Bereich der Fluktuationen charakterisiert, und z_η ein universeller kritischer Exponent, dessen Wert nach theoretischen Vorhersagen 0,068 (Hao *et al.* [185]) bzw. nach dem besten Experiment 0,069 (Berg *et al.* [186]) beträgt. Die kritische Erhöhung η_c ist proportional zum Grundbeitrag der Viskosität η_g :

$$\eta_c = \eta_g [(Q_0 \xi)^{z_\eta} - 1]. \quad (6.34)$$

Um die kritische Erhöhung η_c vom Gesamtwert der Viskosität η abzutrennen, ist es zweckmäßig, den Grundbeitrag η_g so zu bestimmen, dass experimentelle Daten außerhalb des kritischen Gebietes benutzt und dann in dieses hinein extrapoliert werden.

Das besondere Verhalten der Viskosität bei einer asymptotischen Annäherung an den kritischen Punkt verdeutlicht Gleichung 6.34. Zusätzlich wird zur Charakterisierung der kritischen Erhöhung der Viskosität ein nicht asymptotisches Modell benötigt, welches den Übergang vom asymptotischen singulären Verhalten am kritischen Punkt zum normalen, dem Grundbeitrag entsprechenden Verhalten der Viskosität in größerer Entfernung zum kritischen Punkt abbilden kann. Ein solches Modell ist sinnvoll, auch wenn die kritische Erhöhung der Viskosität selbst klein und nur in einem beschränkten Temperatur- und Dichtebereich messbar ist, verglichen mit der experimentell gut bestimmbarer kritischen Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit [184].

Die Modenkopplungstheorie liefert ein gekoppeltes Integralgleichungssystem für die kritische Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit $a = \lambda \rho^{-1} c_p^{-1}$ (mit der spezifischen isobaren Wärmekapazität c_p) und der Viskosität η und führt zu asymptotischen Lösungen für die kritischen Erhöhungen von λ und η . Für einen glatten Übergang vom divergenten Verhalten am kritischen Punkt zum normalen Verhalten in weiter Entfernung von diesem werden allgemeine Lösungen dieses gekoppelten Gleichungssystems benötigt. Eine vollständige Lösung wurde von Olchowy und Sengers [187] berichtet, wobei sich die kritische Erhöhung der Viskosität wie folgt berechnen lässt:

$$\eta_c = \eta_g (e^{z_\eta H} - 1). \quad (6.35)$$

Die in Gleichung 6.35 benötigte Übergangsfunktion H ist abhängig von den thermodynamischen Eigenschaften des jeweiligen Fluids, den Grundbeiträgen λ_g und η_g , der Korrelationslänge ξ und einem systemabhängigen Parameter q_D , der für große Wellenzahlen die kritischen Fluktuationen abschneidet (Engl.: cut-off wave number). Es ist noch anzumerken, dass die fluidspezifische Größe q_D den einzigen anpassbaren Parameter darstellt, um Experiment und Theorie für die kritischen Erhöhungen von Temperaturleitfähigkeit a_c , Wärmeleitfähigkeit λ_c und Viskosität η_c in Übereinstimmung zu bringen. Die aus der Modenkopplungstheorie nach Olchowy und Sengers abgeleiteten Ausdrücke für den Übergang vom divergenten zum normalen Verhalten sind zur Auswertung experimenteller Viskositätsdaten in der Nähe des kritischen Gebietes für eine Reihe von Fluiden genutzt worden (s. Referenzen 184, 188 und 189 sowie darin zitierte weitere Arbeiten). Die Berechnung dieser Ausdrücke ist durch die damit verbundenen Übergangsfunktionen kompliziert und unpraktisch, wenn Transportgrößen für beliebige Werte von Temperatur, Druck und/oder Dichte häufig neu berechnet werden müssen. Die Referenz-Datenbank des NIST empfiehlt in der aktuellen Version [70] z. B. für Ethan nicht die Verwendung der gemäß Olchowy und Sengers generierten Gleichungen für die Viskosität (Hendl *et al.* [156]) und für die Wärmeleitfähigkeit (Vesovic *et al.* [190]).

Eine Approximation in geschlossener Form für die kritische Erhöhung der Viskosität, vorgeschlagen von Bhattacharjee *et al.* [183] für den Übergang vom divergenten zum normalen Verhalten, wurde von Berg und Moldover [191] zur Bestimmung der kritischen Exponenten von Kohlendioxid und Xenon sowie von Sengers *et al.* [192] für die Berechnung der Viskosität von Wasser im nahe kritischen Gebiet und damit zur Generierung der Viskositätszustandsfläche von Wasser (s. Huber *et al.* [193]) genutzt. Die zugehörige Übergangsfunktion Y ist vergleichsweise einfach strukturiert, benutzt ebenfalls den fluidspezifischen Parameter q_D und weist dasselbe asymptotische Verhalten wie die Übergangsfunktion H von Olchowy und Sengers [187] auf. Die Viskosität für den Übergang vom divergenten Verhalten am kritischen Punkt zum normalen Verhalten in weiter entfernten Bereichen ergibt sich nach Bhattacharjee

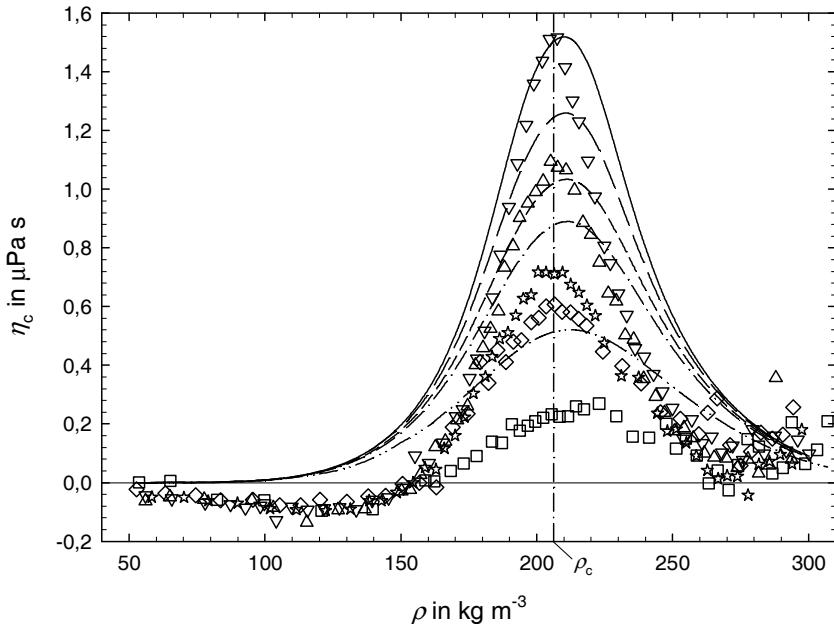


Abbildung 6.9: Vergleich von Isothermen der experimentellen Daten von Iwasaki und Takahashi [181] mit den theoretisch gemäß Gleichung 6.37 berechneten Werten für die kritische Erhöhung der Viskosität η_c von Ethan in Abhängigkeit von der Dichte ρ . Experimentelle Daten: ∇ , 305,64 K; Δ , 305,84 K; \star , 306,14 K; \diamond , 306,44 K; \square , 308,14 K. Werte gemäß Gleichung 6.37: —, 305,64 K; — —, 305,84 K; — · —, 306,14 K; — · · —, 306,44 K; — · · · —, 308,14 K.

et al. zu

$$\eta = \eta_g e^{\zeta \eta Y}. \quad (6.36)$$

Die Übergangsfunktion Y in Gleichung 6.36 beinhaltet mit den Wellenzahlen q_C und q_D zwei systemabhängige Variable. Die Wellenzahl q_C ist ein Maß für den relativen Einfluss von $\lambda_{g,c}$ und $\eta_{g,c}$ auf die Abnahme der Fluktuationen. $\lambda_{g,c}$ und $\eta_{g,c}$ entsprechen den Grundbeiträgen der Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität am kritischen Punkt. Aus Gleichung 6.36 folgt nach Umstellung für die kritische Erhöhung in Analogie zu Gleichung 6.35:

$$\eta_c = \eta_g (e^{\zeta \eta Y} - 1). \quad (6.37)$$

In Abbildung 6.9 sind mittels Gleichung 6.37 für die kritische Erhöhung der Viskosität η_c von Ethan berechnete theoretische Werte den experimentellen Resultaten von Iwasaki und Takahashi [181] gegenübergestellt. Dabei wurden zur Berechnung der theoretischen Werte fluidspezifische Parameter für Ethan sowie die experimentell bestimmten Temperatur- und Dichtedaten von Iwasaki und Takahashi genutzt. Die kritische Erhöhung der experimentellen Viskositätsdaten wurde als Differenz des experimentellen Wertes und eines Wertes für den Grundbeitrag der Viskosität η_g gebildet. Um den Grundbeitrag der Viskosität η_g und damit auch $\eta_{g,c}$ zu gewinnen, wurde eine vorläufige Viskositätszustandsfläche für Ethan aus den als sehr zuverlässig beurteilten Daten von Iwasaki und Takahashi, Wilhelm et al. [125] und Seibt et al. [65], allerdings ohne Berücksichtigung der vom nahe kritischen Gebiet geprägten Daten,

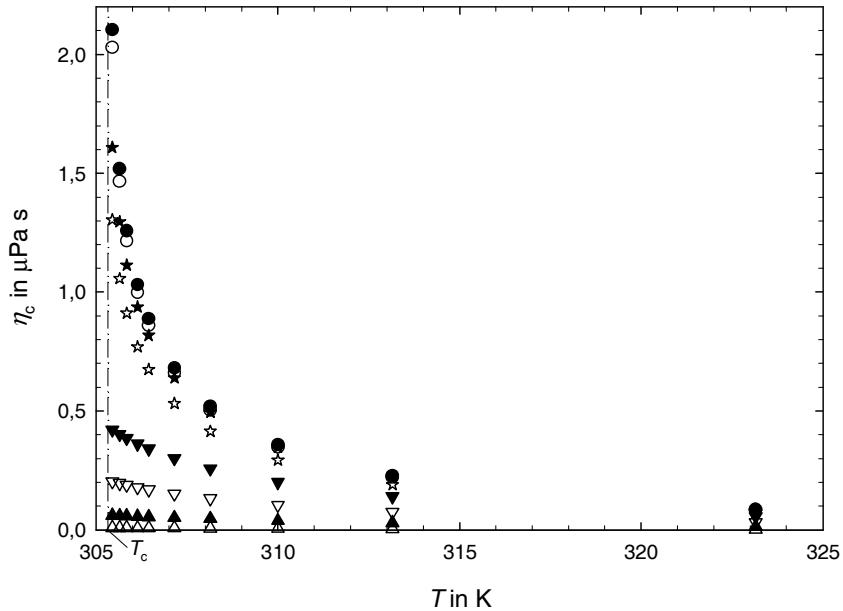


Abbildung 6.10: Isochoren der theoretisch mit Gleichung 6.37 berechneten Werte für die kritische Erhöhung der Viskosität η_c von Ethan in Abhängigkeit von der Temperatur T (kritische Größen für Ethan: s. Tabelle 4.1). Δ , 100 kg m^{-3} ; ∇ , 150 kg m^{-3} ; \star , 188 kg m^{-3} ; \circ , 203 kg m^{-3} ; \bullet , 209 kg m^{-3} ; \blackstar , 224 kg m^{-3} ; \blacktriangledown , 260 kg m^{-3} ; \blacktriangle , 310 kg m^{-3} .

berechnet. Abbildung 6.9 zeigt, dass die Größe der kritischen Erhöhung sowohl für die experimentellen Daten als auch für die theoretisch berechneten Werte symmetrisch zur kritischen Dichte ρ_c hin zunimmt, wobei das Maximum im Falle der theoretischen Werte geringfügig zu höheren Dichtewerten verschoben ist. Die experimentell bestimmte kritische Erhöhung der Viskosität für die Isotherme $305,64 \text{ K}$ stimmt mit den theoretischen Werten sehr gut überein. Für die weiter von der kritischen Temperatur $T_c = 305,322 \text{ K}$ entfernten Isothermen werden mit Gleichung 6.37 größere Werte für η_c berechnet. Aus Abbildung 6.9 folgt, dass für Isothermen die Dichteabhängigkeit der kritischen Erhöhung durch Terme der Form $e^{-\beta_l(\delta-\gamma)^2}$ wiedergegeben werden kann. Dabei ist δ die reduzierte Dichte; β_l und γ_l sind zu wählende Parameter.

Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Erhöhung folgt aus Abbildung 6.10, in der für Ethan Isochoren dargestellt sind, deren Werte theoretisch mit Gleichung 6.37 und system-abhängigen Parametern für Ethan berechnet wurden. Die Abbildung illustriert, dass für Isochoren die Temperaturabhängigkeit der kritischen Erhöhung durch Terme der Form $e^{-\varepsilon_l|\tau-\zeta_l|}$ beschrieben werden kann. τ ist die reziprok reduzierte Temperatur; ε_l und ζ_l sind wieder zu wählende Parameter.

Quiñones-Cisneros und Deiters [98] wiesen im Zusammenhang mit der Verallgemeinerung ihres *Friction-Theory*-Modells darauf hin, dass eine kritische Singularität nicht mit einer klassischen Zustandsgleichung modelliert werden kann, sondern eine renormalisierte Zustandsgleichung erfordert. Gleichzeitig vertraten sie die Auffassung, dass die kritische Erhöhung im nahe kritischen Bereich bereits aus der Nutzung der thermodynamischen Zustandsgleichung

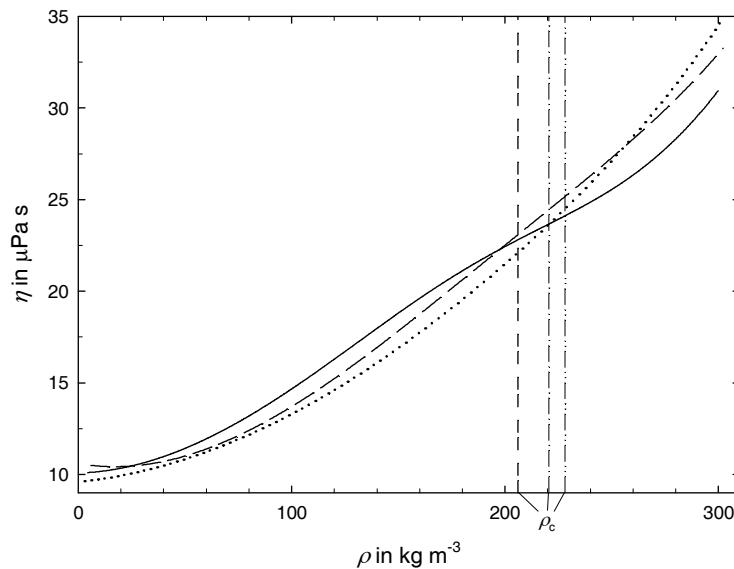


Abbildung 6.11: Gemäß des *Friction-Theory*-Modells von Quiñones-Cisneros und Deiters [98] berechnete Viskositätswerte bei der jeweiligen kritischen Temperatur in Abhängigkeit von der Dichte. ·····, Ethan, $T_c = 305,322$ K; —, Propan, $T_c = 369,89$ K; —, n-Butan, $T_c = 425,125$ K. Senkrechte Linien für die kritischen Dichten: —, Ethan, $\rho_c = 206,18 \text{ kg m}^{-3}$; - - -, Propan, $\rho_c = 220,48 \text{ kg m}^{-3}$; - · -, n-Butan, $\rho_c = 228,0 \text{ kg m}^{-3}$.

im Rahmen des *Friction-Theory*-Konzepts folgt. Als Nachweis für diese Annahme zeigten sie in Abbildung 17 ihrer Arbeit, dass mit der Nutzung der Span-Wagner-Zustandsgleichung [90] für die kritische Isotherme von Propan eine kritische Erhöhung der Viskosität resultiert. Zur Verifizierung dieser Schlussfolgerung sind in Abbildung 6.11 für die jeweilige kritische Temperatur von Ethan, Propan und n-Butan (s. Tabelle 4.1) Viskositätswerte in Abhängigkeit von der Dichte dargestellt, die mit dem *Friction-Theory*-Modell von Quiñones-Cisneros und Deiters unter Verwendung der jeweiligen Span-Wagner-Zustandsgleichung berechnet wurden. Die Abbildung 6.11 illustriert, dass im Unterschied zu Propan für Ethan und n-Butan keinesfalls eine kritische Erhöhung bemerkbar ist. Außerdem tritt für Propan die „scheinbare“ kritische Erhöhung vor der kritischen Dichte auf. Das „Schwingen“ der Isotherme unterscheidet die Kurve deutlich vom Verlauf der Isothermen für Ethan und n-Butan und sollte eher auf die Viskositätsdaten zurückzuführen sein, an die die Parameter des *Friction-Theory*-Modells angepasst wurden. Die Abbildung 17 in der Arbeit von Quiñones-Cisneros und Deiters ist offensichtlich kein Beleg dafür, dass das *Friction-Theory*-Konzept die kritische Erhöhung im nahe kritischen Bereich unmittelbar einschließt. Vielmehr sollte ein gesonderter Term, der die kritische Erhöhung berücksichtigt, eingeführt werden. Von großer Bedeutung ist vor allem, dass zuverlässige Viskositätsdaten im nahe kritischen Bereich zum Anpassen der Parameter des *Friction-Theory*-Modells genutzt werden. Das gilt selbstverständlich auch für die anderen Viskositätskorrelationen.

Nach der Diskussion zu den im Schrifttum zugänglichen primären Viskositätsdaten und den verfügbaren Viskositätskorrelationen für n-Butan und Isobutan sollen in den nun folgenden

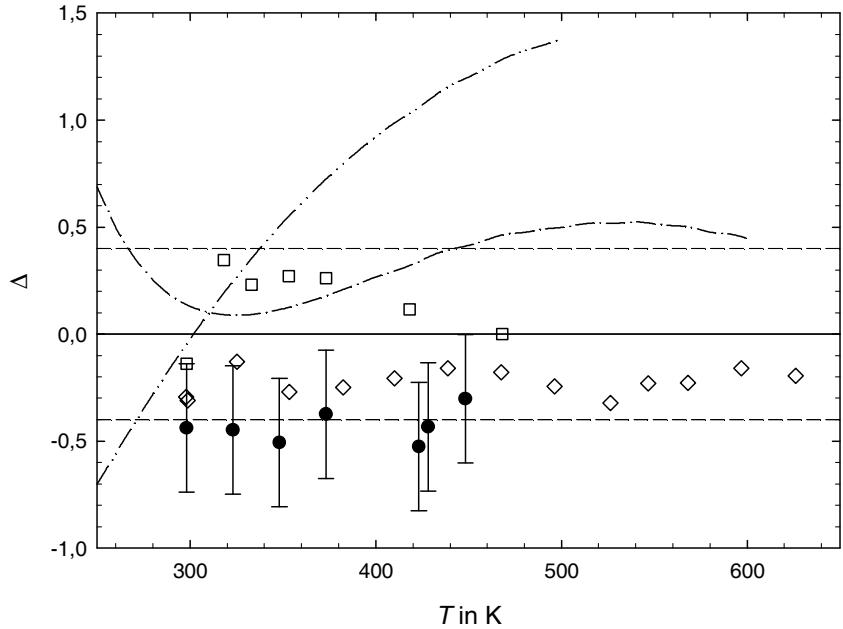


Abbildung 6.12: Vergleich experimenteller Viskositätsdaten sowie von Korrelationen des Schrifttums im Limit von Nulldichte für n-Butan in Abhängigkeit von der Temperatur mit Werten, die unter Nutzung der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* (Referenz 93) berechnet wurden. Fehlerbalken: $\pm 0,3\%$ (dargestellt für die Daten dieser Arbeit, s. Tabelle 4.5). $\Delta = 100(\eta_{\text{exp/kor}} - \eta_{\text{kor, Referenz 93}})/\eta_{\text{kor, Referenz 93}}$. Experimentelle Daten: \square , Abe *et al.* [165] (Atmosphärendruck); \diamond , Küchenmeister und Vogel [151], korrigiert (Tabelle B.11); \bullet , diese Arbeit. Korrelationen: $-\cdots-$, Younglove und Ely [96]; $- \cdots -$, Quiñones-Cisneros und Deiters [98]. $---$, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.*

beiden Abschnitten die experimentellen Daten dieser Arbeit den entsprechenden Viskositätszustandsflächen gegenübergestellt werden.

6.4 Vergleich der experimentellen Viskositätswerte für n-Butan

In Abbildung 6.12 werden die mit dem Schwingdrahtviskosimeter bestimmten und auf das Limit von Nulldichte extrapolierten Viskositätskoeffizienten η_0 dieser Arbeit mit Werten verglichen, die unter Nutzung der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* [93] berechnet wurden. Die Abweichungen der experimentellen Daten von den berechneten Werten betragen $-0,32\%$ bis $-0,55\%$, wobei die eingezeichneten Fehlerbalken der geschätzten Unsicherheit der Viskositätsmessungen dieser Arbeit von $0,3\%$ entsprechen. Die experimentellen Daten dieser Arbeit sind mit den berechneten Werten für die Viskositätszustandsfläche konsistent, wenn deren Unsicherheit von $0,4\%$ berücksichtigt wird. Abbildung 6.12 illustriert darüber hinaus, dass die neu ausgewerteten (s. Anhang B) und ebenfalls auf das Limit von Nulldichte extrapolierten Daten von Küchenmeister und Vogel [151] (s. Tabelle B.11) etwa um $-0,2\%$ von den

Werten der Viskositätszustandsfläche abweichen, aber durch die gleiche Temperaturfunktion charakterisiert sind. Die unkorrigierten, auf die Dichte Null extrapolierten Viskositätswerte von Küchenmeister und Vogel wurden als Primärdaten für die Generierung der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* verwendet, was die Verschiebung der Temperaturfunktion um $-0,2\%$ erklärt. Eigentlich müssten für den Vergleich der experimentellen Daten dieser Arbeit mit Werten nach den Viskositätskorrelationen von Younglove und Ely [96] sowie Quiñones-Cisneros und Deiters [98] zwei weitere Abbildungen genutzt werden. Aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten wurde hier darauf verzichtet und dafür in Abbildung 6.12 zusätzlich mit den anderen beiden Viskositätskorrelationen des Schrifttums berechnete Werte denen der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* gegenübergestellt. Die am NIST erarbeitete Korrelation von Younglove und Ely ist im Bereich des verdünnten Gases, damit auch im Limit von Nulldichte, weitgehend von den Daten der Arbeitsgruppe von Kestin (Referenzen 160–165) geprägt. Die in der Abbildung gezeigten Abweichungen der bei Atmosphärendruck von Abe *et al.* [165] gemessenen Daten von der Viskositätszustandsfläche nach Vogel *et al.* verdeutlichen, dass Younglove und Ely in diesem Dichtebereich ihre Korrelation auf Basis der Kestin-Daten generierten. Die Temperaturabhängigkeit der Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely stimmt von Raumtemperatur bis 600 K innerhalb $0,5\%$ mit der der Viskositätskorrelation von Vogel *et al.* überein. Für die Viskositätskorrelation von Quiñones-Cisneros und Deiters ergeben sich Abweichungen von $-0,70\%$ (250 K) bis $+1,38\%$ (500 K). Diese zur Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* deutlich unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Viskositätswerte im Limit von Nulldichte ist nicht allein auf die Nutzung der Daten von Abe *et al.* bei der Bestimmung der Koeffizienten d_i der empirischen Gleichung 6.11 zurückzuführen, sondern auch auf die dabei vorgenommene Kopplung dieser Gleichung mit einem linearen *Friction-Theory*-Modell (s. Abschnitt 6.3.1).

Abbildung 6.13 illustriert die Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit von den Werten, die mit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* [93] aus den experimentellen Temperaturwerten und zugeordneten Dichtewerten für die sieben Isothermen berechnet wurden. Letztere wurden aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur mittels der Zustandsgleichung nach Younglove und Ely [96] (s. Abschnitt 5.1) erhalten. Die Viskositätszustandsfläche ist für kleine Dichten im gesamten in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich durch Unsicherheiten von $0,4\%$ ($\rho \leq 2,32 \text{ kg m}^{-3}$) bzw. $1,0\%$ ($2,32 < \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 5,81$) charakterisiert. Bei höheren Dichten geben Vogel *et al.* für die Viskositätszustandsfläche bei Temperaturen bis 444 K Unsicherheiten von $3,0\%$ und darüber von $6,0\%$ an. Die größere Unsicherheit von $6,0\%$ betrifft von den Viskositätsdaten dieser Arbeit die Messpunkte bei Dichten $\rho > 400 \text{ kg m}^{-3}$ im Fall der Isotherme 428,15 K und die Messwerte bei Dichten $\rho > 5,81 \text{ kg m}^{-3}$ für die Isotherme 448,15 K. Die Abbildung zeigt, dass für alle Isothermen die Abweichungen der wenigen Messpunkte bei Dichten $\rho \leq 2,32 \text{ kg m}^{-3}$ zwischen $-0,38\%$ und $-0,65\%$ und damit außerhalb der Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche liegen. Demgegenüber betragen die Abweichungen der Viskositätsdaten im Dichtebereich $2,32 < \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 5,81$ maximal $-0,76\%$ und sind damit kleiner als die Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche in diesem Bereich ($1,0\%$). Für alle unterkritischen Isothermen nehmen die negativen Werte für die Abweichungen der experimentellen Daten von den berechneten Werten für die Viskositätszustandsfläche mit ansteigender Dichte zu. Allerdings wird die diesem Bereich zugeordnete Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche ($3,0\%$) le-

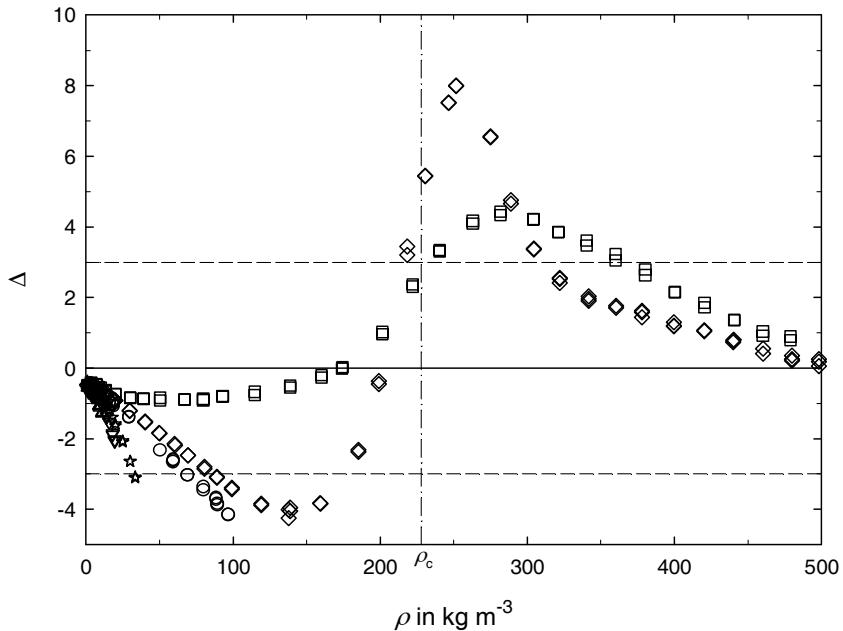


Abbildung 6.13: Vergleich der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit für n-Butan bei verschiedenen Temperaturen mit Werten η_{kor} , die unter Nutzung der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* [93] berechnet wurden, in Abhängigkeit von den experimentellen Dichten. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \triangle , 323,15 K; \triangledown , 348,15 K; \star , 373,15 K; \circ , 423,15 K; \diamond , 428,15 K; \square , 448,15 K. — —, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.*

diglich von den Abweichungen zweier Messpunkte für die Isotherme 373,15 K ($-3,08\%$ bzw. $-3,11\%$ bei $\rho = 33,5 \text{ kg m}^{-3}$) sowie der Messpunkte für die Isotherme 423,15 K mit Dichten $\rho \geq 69 \text{ kg m}^{-3}$ (bis zu $-4,16\%$) überschritten. Die experimentellen Daten für die erste überkritische Isotherme 428,15 K sind durch alternierende Abweichungen mit einem Minimum bei $\rho = 138 \text{ kg m}^{-3}$ ($-4,25\%$) sowie einem Maximum bei $\rho = 252 \text{ kg m}^{-3}$ ($+7,99\%$) charakterisiert, wobei für die höchste Dichte $\rho = 498 \text{ kg m}^{-3}$ die Abweichung nur $+0,26\%$ beträgt. Es ist für diese nahe kritische Isotherme noch darauf hinzuweisen, dass die zuvor in Abschnitt 4.5.2 (s. Abbildung 4.20) diskutierte kritische Erhöhung um maximal $+1\%$ für die Messwerte dieser Arbeit im Dichtebereich $185 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 304$ in Abbildung 6.13 deutlich überschritten wird. Diese großen Abweichungen können nicht allein mit einer kritischen Erhöhung der Viskosität begründet werden. Die mit der Zustandsgleichung von Younglove und Ely berechneten Dichten, die sich von den experimentell bestimmten Dichten dieser Arbeit (s. Abbildung 5.1 in Abschnitt 5.1) in starkem Maße unterscheiden, wirken sich auch auf die Differenz zwischen den unter Nutzung der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* berechneten Viskositätskoeffizienten und den experimentellen Daten dieser Arbeit aus. Die Abweichungen der Viskositätsdaten für die Isotherme 448,15 K von den für die Viskositätszustandsfläche berechneten Werten sind analog zur Isotherme 428,15 K durch ein alternierendes Verhalten mit einem Minimum bei $\rho = 50,3 \text{ kg m}^{-3}$ ($-0,84\%$) sowie einem Maximum bei $\rho = 282 \text{ kg m}^{-3}$ ($+4,43\%$) gekennzeichnet. Bei der höchsten Dichte $\rho = 479 \text{ kg m}^{-3}$ ergibt sich wieder eine vergleichsweise kleine Abweichung ($+0,79\%$). Die Abweichungen für die beiden höchsten Isothermen dieser Arbeit sind, mit Ausnahme der Werte in den Bereichen

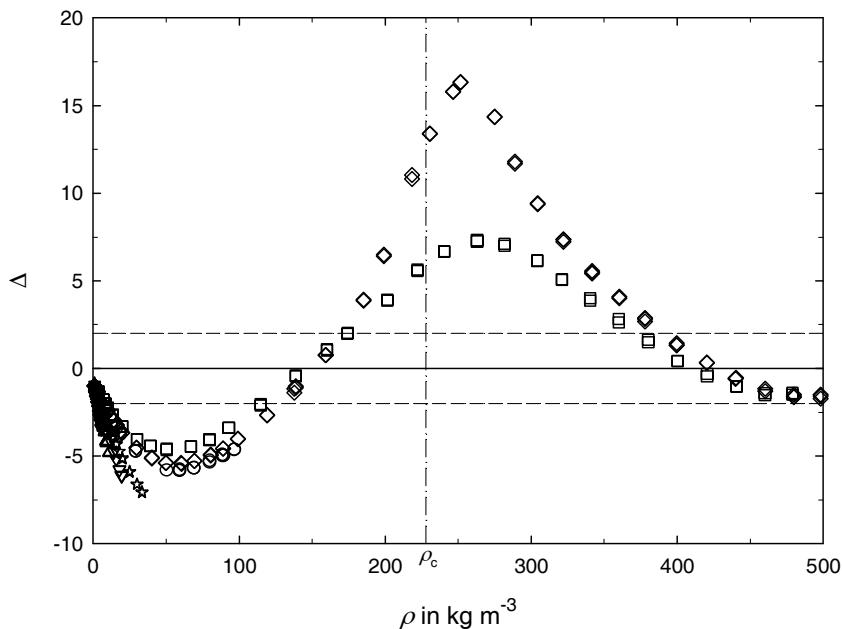


Abbildung 6.14: Vergleich der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit für *n*-Butan bei verschiedenen Temperaturen mit Werten η_{kor} , die unter Nutzung der Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely [96] berechnet wurden, in Abhängigkeit von den experimentellen Dichten. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \triangle , 323,15 K; \triangledown , 348,15 K; \star , 373,15 K; \circ , 423,15 K; \diamond , 428,15 K; \square , 448,15 K. — —, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely.

$88,9 \leq \rho / \text{kg m}^{-3} \leq 159$ und $185 \leq \rho / \text{kg m}^{-3} \leq 305$ für die Isotherme 428,15 K, kleiner als die Unsicherheiten der Viskositätszustandsfläche von 3,0 % bzw. 6,0 % im jeweiligen Zustandsbereich.

In Abbildung 6.14 sind die Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit von den Werten dargestellt, die mit der Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely [96] aus der experimentell bestimmten Temperatur und dem zugehörigen Dichtewert für die sieben Isothermen berechnet wurden. Die Dichtewerte wurden aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur mittels der Zustandsgleichung nach Referenz 96 (s. Abschnitt 5.1) ermittelt. Die von den Autoren angegebene Unsicherheit für die mit ihrer Korrelation berechneten Viskositätswerte beträgt 2,0 % für das gesamte fluide Gebiet mit Ausnahme des nahe kritischen Bereichs, der durch eine Unsicherheit von 5,0 % charakterisiert ist. Die Abbildung zeigt, dass für die vier unterkritischen Isothermen 298,15 K, 323,15 K, 348,15 K und 373,15 K nur negative Abweichungen auftreten, die bis zur jeweils größten Dichte ansteigen. Mit $-7,08\%$ bei $33,5 \text{ kg m}^{-3}$ resultiert für die Isotherme 373,15 K eine mehr als doppelt so große Abweichung wie für die Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* [93]. Auch für die fünf unterkritische Isotherme 423,15 K ergeben sich negative Abweichungen bis maximal $-5,84\%$ bei $59,2 \text{ kg m}^{-3}$, die sich mit weiter zunehmender Dichte auf $-4,64\%$ bei der höchsten Dichte $\rho = 96,6 \text{ kg m}^{-3}$ verringern. Die Viskositätsdaten für die beiden überkritischen Isothermen 428,15 K und 448,15 K sind durch alternierende Abweichungen mit Minima bei Dichten von $60,4 \text{ kg m}^{-3}$ ($-5,44\%$) bzw. $50,3 \text{ kg m}^{-3}$ ($-4,64\%$) und Maxima bei Dichten von 252 kg m^{-3}

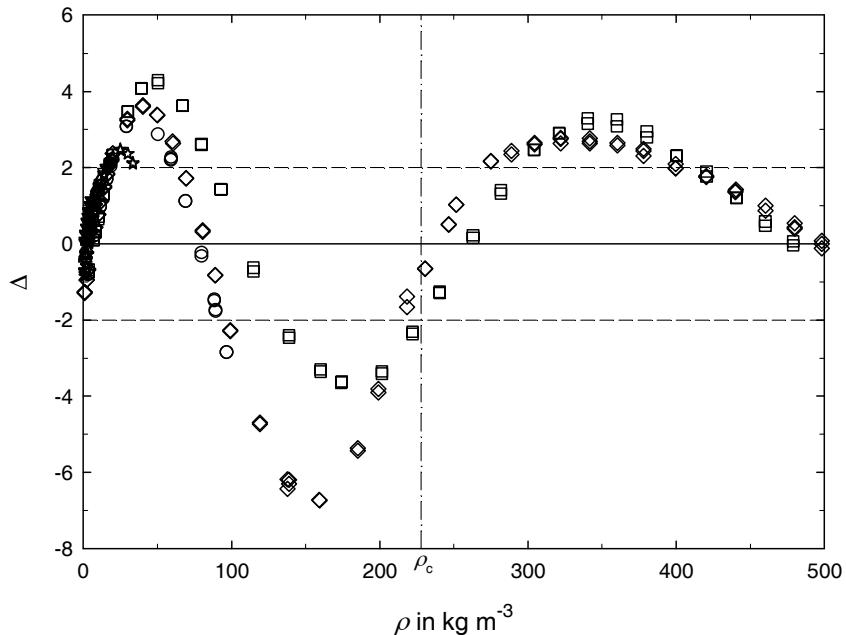


Abbildung 6.15: Vergleich der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit für n-Butan bei verschiedenen Temperaturen mit Werten η_{kor} , die unter Nutzung der Viskositätszustandsfläche von Quiñones-Cisneros und Deiters [98] berechnet wurden, in Abhängigkeit von den experimentellen Dichten. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \triangle , 323,15 K; \triangledown , 348,15 K; \star , 373,15 K; \circ , 423,15 K; \diamond , 428,15 K; \square , 448,15 K.

(+16,3 %) bzw. 263 kg m^{-3} (+7,33 %) charakterisiert. Die maximalen Abweichungen liegen für beide Isothermen oberhalb der kritischen Dichte $\rho_c = 228,0 \text{ kg m}^{-3}$. Das um 9 % erhöhte Maximum der Abweichungen für die Isotherme 428,15 K, verglichen mit dem für die Isotherme 448,15 K, kann keinesfalls allein mit der kritischen Erhöhung der Viskosität für diese der kritischen Temperatur $T_c = 425,125 \text{ K}$ von n-Butan nahe liegende Isotherme erklärt werden. Die Viskositätskorrelation von Younglove und Ely berücksichtigt zwar keine kritische Erhöhung; sie sollte aber höchstens im Bereich von +(1 bis 3) % liegen. Zusätzlich muss der Einfluss der mit der Zustandsgleichung von Younglove und Ely berechneten Dichten betrachtet werden (s. vorstehender Absatz). Die Abweichungen bei hohen Dichten von den mit der Viskositätskorrelation berechneten Werten für die Isothermen 428,15 K und 448,15 K liegen innerhalb der Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von 2,0 %. Insgesamt ist festzustellen, dass in großen Zustandsgebieten die Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit von den mit der Viskositätskorrelation nach Younglove und Ely berechneten Werten die von den Autoren angegebenen Unsicherheiten deutlich übersteigen.

Abbildung 6.15 veranschaulicht die Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit von Werten, die mit der Viskositätszustandsfläche von Quiñones-Cisneros und Deiters [98] aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur für die sieben Isothermen berechnet wurden. Bei der Generierung dieser Viskositätszustandsfläche wurde die Zustandsgleichung nach Span und Wagner [90] (s. Abschnitt 5.1) genutzt. Quiñones-Cisneros und Deiters gaben keine Unsicherheit für die mit ihrer Viskositätszustandsfläche berechneten Werte an, sondern stattdessen

die Information, dass die durchschnittliche Abweichung der korrelierten Viskositätswerte von den bei der Generierung ihrer Viskositätszustandsfläche genutzten Viskositätsdaten 0,80 % bei einer maximalen Abweichung von 5 % betrug. Die Viskositätsdaten für die beiden ersten Isothermen 298,15 K und 323,15 K sind durch Abweichungen zwischen –0,28 % und +1,13 % charakterisiert. Für die beiden nächsten Isothermen 348,15 K und 373,15 K vergrößern sich die Abweichungen von –0,75 % bzw. –0,80 % bei der jeweils kleinsten Dichte bis +2,11 % bzw. +2,49 % bei der höchsten ($19,6 \text{ kg m}^{-3}$) bzw. dritthöchsten ($25,0 \text{ kg m}^{-3}$) Dichte. Für alle vier Isothermen wachsen die Abweichungen mit steigender Dichte zu positiven Werten an (Ausnahme: letzte zwei Messpunkte bei 373,15 K). Für die beiden anderen Viskositätszustandsflächen, s. Abbildungen 6.13 und 6.14, wurde das umgekehrte Verhalten gefunden. Die Abweichungen für die letzte unterkritische Isotherme 423,15 K nehmen zunächst auch bis zum Maximum von +3,08 % bei $29,1 \text{ kg m}^{-3}$ zu, verringern sich danach aber bis –2,85 % bei der größten Dichte $96,6 \text{ kg m}^{-3}$. Für die beiden überkritischen Isothermen ergeben sich alternierende Abweichungen mit Maxima und Minima: +3,60 % bei $40,2 \text{ kg m}^{-3}$ für 428,15 K bzw. +4,30 % bei $50,3 \text{ kg m}^{-3}$ für 448,15 K und –6,73 % bei 159 kg m^{-3} für 428,15 K bzw. –3,61 % bei 174 kg m^{-3} für 448,15 K sowie +2,78 % bei 322 kg m^{-3} für 428,15 K bzw. +3,30 % bei 340 kg m^{-3} für 448,15 K. Mit weiter ansteigender Dichte verringern sich die Abweichungen wieder. Das stärkere „Schwingen“ der Abweichungen für die Isotherme 428,15 K im Dichtebereich $100 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 300$, verglichen mit dem für die Isotherme 448,15 K, ist nicht mit der kritischen Erhöhung der Viskosität zu begründen, insbesondere da im Bereich der kritischen Dichte kein Maximum auftritt. Das ungewöhnliche Verhalten der Abweichungen deutet eher darauf hin, dass die Viskositätsdaten, die zum Anpassen der Parameter des *Friction-Theory*-Modells in diesem Dichtebereich gewählt wurden, nicht als primäre zu bewerten sind. Zusammenfassend verdeutlicht der Vergleich der Viskositätsdaten dieser Arbeit mit den berechneten Werten für die Viskositätszustandsfläche nach Quiñones-Cisneros und Deiters, dass sich diese Viskositätskorrelation sowohl im Bereich kleiner Dichten als auch im Gebiet um die kritische Dichte deutlich von den anderen beiden Viskositätszustandsflächen unterscheidet. Das steht vor allem auch damit im Zusammenhang, dass die experimentellen Daten dieser Arbeit im gesamten untersuchten Dichtebereich durch ein Verhalten charakterisiert sind, das sich deutlich von dem für die Viskositätsdaten unterscheidet, die bei der Generierung der Viskositätszustandsfläche von Quiñones-Cisneros und Deiters verwendet wurden.

6.5 Vergleich der experimentellen Viskositätswerte für Isobutan

In Abbildung 6.16 sind die Abweichungen der experimentell bestimmten und auf das Limit von Nulldichte extrapolierten Viskositätskoeffizienten η_0 dieser Arbeit von Werten dargestellt, die mit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* [95] berechnet wurden. Die Abweichungen betragen zwischen –0,34 % und –0,63 %, wobei die Fehlerbalken die geschätzte experimentelle Unsicherheit (0,3 %) für die Viskositätsmesswerte dieser Arbeit symbolisieren. Die für die Viskositätszustandsfläche berechneten Werte sind durch eine Unsicherheit von 0,4 % charakterisiert, woraus eine wechselseitige Übereinstimmung der experimentellen Daten mit

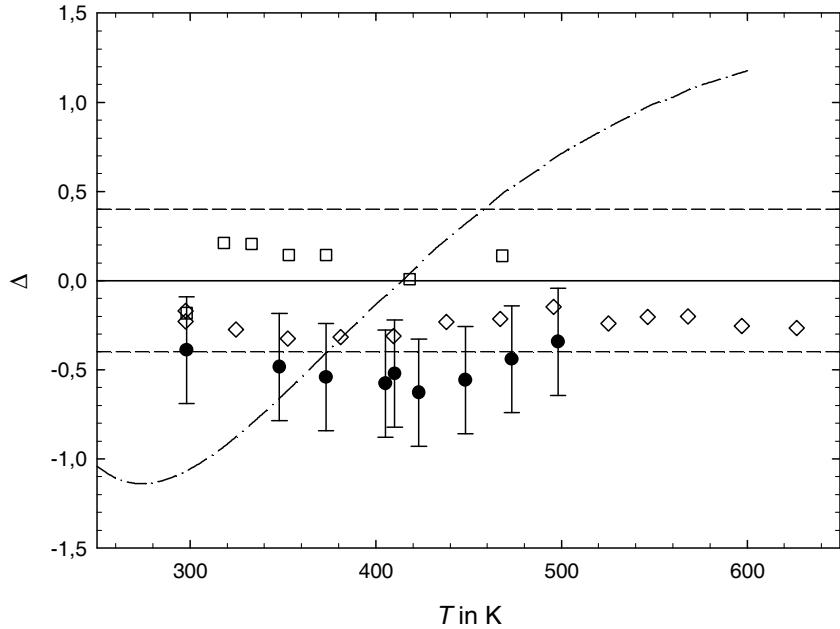


Abbildung 6.16: Vergleich experimenteller Viskositätsdaten sowie von einer Korrelation des Schrifttums im Limit von Nulldichte für Isobutan in Abhängigkeit von der Temperatur mit Werten, die unter Nutzung der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* (Referenz 95) berechnet wurden. Fehlerbalken: $\pm 0,3\%$ (dargestellt für die Daten dieser Arbeit, s. Tabelle 4.6). $\Delta = 100(\eta_{\text{exp/kor}} - \eta_{\text{kor, Referenz 95}}) / \eta_{\text{kor, Referenz 95}}$. Experimentelle Daten: \square , Abe *et al.* [165] (Atmosphärendruck); \diamond , Küchenmeister und Vogel [152], korrigiert (Tabelle B.12); \bullet , diese Arbeit. Korrelation: $-\cdots-$, Younglove und Ely [96]. $---$, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.*

den berechneten Werten unter Berücksichtigung beider Unsicherheiten resultiert. Die ebenfalls in Abbildung 6.16 dargestellten Abweichungen der in dieser Arbeit neu ausgewerteten und auf das Limit von Nulldichte extrapolierten Daten von Küchenmeister und Vogel [152] (s. Anhang B und Tabelle B.12) betragen im Mittel $-0,25\%$. Für die Generierung der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* wurden die unkorrigierten und auf das Limit von Nulldichte extrapolierten Daten von Küchenmeister und Vogel als Primärdaten genutzt. Dieser Hinweis erklärt die Verschiebung der neu ausgewerteten Daten um etwa $-0,2\%$ und die sehr gute Übereinstimmung ihrer Temperaturfunktion mit der für die mit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* berechneten Werte. Des Weiteren zeigt Abbildung 6.12 einen Vergleich von mit der Viskositätskorrelation von Younglove und Ely [96] berechneten Werten mit solchen für die Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* Die von Younglove und Ely am NIST für Isobutan erarbeitete Korrelation basiert analog zu der für n-Butan weitgehend auf den Daten der Arbeitsgruppe von Kestin (Abe *et al.* [165]). Daraus resultieren für die Viskositätskorrelation von Younglove und Ely deutlich unterschiedliche Viskositätswerte im Vergleich mit den berechneten Werten für die Korrelation von Vogel *et al.* sowie mit den experimentellen Daten von Küchenmeister und Vogel und denen dieser Arbeit.

In Abbildung 6.17 sind die Abweichungen der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit von den Werten wiedergegeben, die mit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* [95]

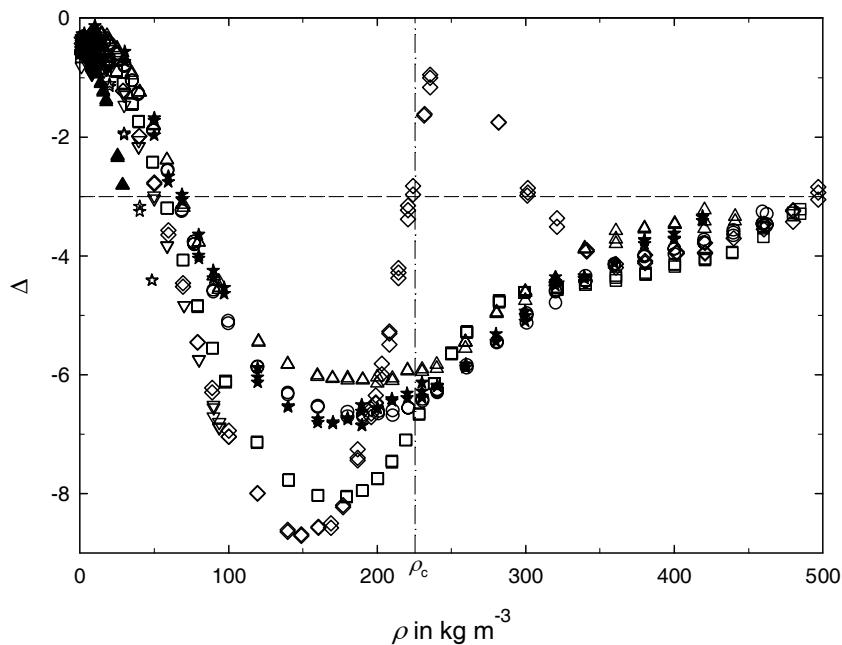


Abbildung 6.17: Vergleich der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei verschiedenen Temperaturen mit Werten, die mit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* [95] berechnet wurden. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \blacktriangle , 348,15 K; \star , 373,15 K; \triangledown , 405,15 K; \diamond , 410,15 K; \square , 423,15 K; \circ , 448,15 K; \triangle , 473,15 K; \blackstar , 498,15 K. — —, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.*

aus der experimentell gemessenen Temperatur und einer zugeordneten Dichte für die neun Isothermen berechnet wurden. Die Dichtewerte wurden aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur mittels der Zustandsgleichung nach Younglove und Ely [96] (s. Abschnitt 5.2) erhalten. Die Unsicherheiten der für die Viskositätszustandsfläche berechneten Werte betragen im Bereich niedriger Dichten für den in dieser Arbeit experimentell zugänglichen Temperaturbereich 0,4 % ($\rho \leq 2,91 \text{ kg m}^{-3}$) bzw. 1,0 % ($2,91 < \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 5,81$). Für den untersuchten Dichtebereich $\rho < 500 \text{ kg m}^{-3}$ ist die Viskositätszustandsfläche durch eine Unsicherheit von 3,0 % charakterisiert. Die Abbildung zeigt, dass alle experimentellen Viskositätsdaten kleiner als die mit der Viskositätszustandsfläche berechneten Werte sind, d. h. es treten nur negative Abweichungen auf. Für den kleinsten Dichtebereich $\rho \leq 2,91 \text{ kg m}^{-3}$ liegen die Abweichungen zwischen $-0,30 \%$ und $-0,81 \%$ und übersteigen damit die Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche (0,4 %). Für den sich anschließenden Dichtebereich $2,91 < \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 5,81$ betragen die Abweichungen $-(0,26 \text{ bis } 0,72) \%$ und sind somit kleiner als die Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von 1,0 %. Mit größer werdender Dichte nehmen die negativen Werte der Abweichungen für alle Isothermen stark zu. Für die vier unterkritischen Isothermen erreichen sie ihren Maximalwert bei der jeweils höchsten Dichte der Messreihe, wobei die Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von 3,0 % für die Isotherme 373,15 K mit bis zu $-4,41 \%$ ($\rho \geq 40,1 \text{ kg m}^{-3}$) und für die Isotherme 405,15 K mit bis zu $-6,89 \%$ ($\rho \geq 49,9 \text{ kg m}^{-3}$) teils deutlich überschritten wird. Die Abweichungen für die Viskositätsdaten der fünf überkritischen Isothermen gehen mit zunehmender Dichte durch ein Minimum. Während dieses für die erste überkritische Isotherme 410,15 K mit $-8,71 \%$

bei $\rho = 149 \text{ kg m}^{-3}$ liegt, tritt das jeweilige Minimum für die anderen vier mit $-(8,06 \text{ bis } 6,14) \%$ im Bereich $180 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 200$ auf. Selbst bei den jeweils höchsten Dichten $\rho = (419 \text{ bis } 497) \text{ kg m}^{-3}$ der überkritischen Isothermen betragen die Abweichungen immer noch $-(3,48 \text{ bis } 2,84) \%$ und liegen damit mit Ausnahme von zwei Messwerten bei $410,15 \text{ K}$ oberhalb der Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von $3,0 \%$. Bemerkenswert ist, dass für die Isotherme $410,15 \text{ K}$ im Dichtebereich $187 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 321$ deutlich geringere Abweichungen ($-0,95 \%$ bei 236 kg m^{-3}), verglichen mit dem Trend der Abweichungen für die anderen Viskositätsdaten dieser Isotherme auftreten. Diese Verringerung ist allerdings nur zum Teil auf die kritische Erhöhung der Viskosität im nahe kritischen Gebiet zurückzuführen, die nach Abbildung 4.29 (s. Abschnitt 4.6.2) maximal $+1,44 \%$ beträgt. Die mit der Zustandsgleichung von Younglove und Ely berechneten Dichten beeinflussen zusätzlich im genannten Dichtebereich die Veränderung in den Abweichungen der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit von den mit der Viskositätszustandsfläche von Vogel *et al.* berechneten Werten, wie bereits der Vergleich mit den experimentellen Dichten zeigte (s. Abbildung 5.6 in Abschnitt 5.2). Beim Vergleich mit den für die Viskositätszustandsfläche berechneten Werten ist zu berücksichtigen, dass Vogel *et al.* für die Generierung ihrer Viskositätszustandsfläche im Dichtebereich $100 < \rho/\text{kg m}^{-3} < 300$ nur wenige primäre experimentelle Viskositätsdaten aus dem Schrifttum zur Verfügung standen, was die großen Abweichungen in diesem Bereich erklärt.

Abbildung 6.18 zeigt die Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit von den Werten, die mit der Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely [96] aus den experimentellen Temperatur- und zugehörigen Dichtewerten für die neun Isothermen berechnet wurden. Die Dichtewerte wurden mittels der Zustandsgleichung nach Referenz 96 (s. Abschnitt 5.1) aus den experimentellen Größen Druck und Temperatur erhalten. Die Viskositätszustandsfläche ist durch Unsicherheiten von 2% im gesamten fluiden Bereich charakterisiert, wobei für das nahe kritische Gebiet 10% angegeben wurden. Die Abbildung demonstriert, dass bei kleinen und moderaten Dichten bis $\rho < 200 \text{ kg m}^{-3}$ für alle Isothermen nur negative Abweichungen auftreten. Die von den Autoren angegebene Unsicherheit wird dabei für alle Isothermen bereits bei Dichten $\rho > 5 \text{ kg m}^{-3}$ überschritten. Die Abweichungen nehmen für die vier unterkritischen Isothermen mit steigender Dichte zu und erreichen bei der jeweils größten Dichte (Ausnahme: zweithöchste Dichte bei $405,15 \text{ K}$) ihren größten Wert; $-3,62 \%$ bei $7,97 \text{ kg m}^{-3}$ ($298,15 \text{ K}$), $-8,71 \%$ bei $28,7 \text{ kg m}^{-3}$ ($348,15 \text{ K}$), $-10,7 \%$ bei $48,5 \text{ kg m}^{-3}$ ($373,15 \text{ K}$) und $-10,9 \%$ bei $89,9 \text{ kg m}^{-3}$ ($405,15 \text{ K}$). Die Abweichungen für die fünf überkritischen Isothermen $410,15 \text{ K}$ bis $498,15 \text{ K}$ durchlaufen bei Dichten $\rho = (90 \pm 1) \text{ kg m}^{-3}$ Minima, deren Wert mit steigender Temperatur von $-10,5 \%$ auf $-6,44 \%$ abnimmt. Mit weiter ansteigender Dichte verringern sich die Abweichungen, werden positiv und erreichen mit $+(2,57 \text{ bis } 3,56) \%$ die größten Werte bei den jeweiligen maximalen Dichten zwischen 497 kg m^{-3} und 420 kg m^{-3} . Eine Ausnahme stellt die erste überkritische Isotherme $410,15 \text{ K}$ dar, für die mit $+4,45 \%$ bei 255 kg m^{-3} kurz oberhalb der kritischen Dichte ein Maximum auftritt. Diese Abweichung liegt um $(5,6 \text{ bis } 8,6) \%$ über denen, die bei dieser Dichte für die anderen überkritischen Isothermen auftreten. Auch wenn der Unterschied zu den anderen Isothermen sehr groß ist, sollte dieses Maximum mit der kritischen Erhöhung der Viskosität in Beziehung stehen, da die Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely keinen Term für deren Berücksichtigung enthält. Auch hier ist wieder der Einfluss der mit der Zustandsgleichung von Younglove und Ely berechneten Dichten zu berücksichtigen (s. vorstehender Absatz). Im

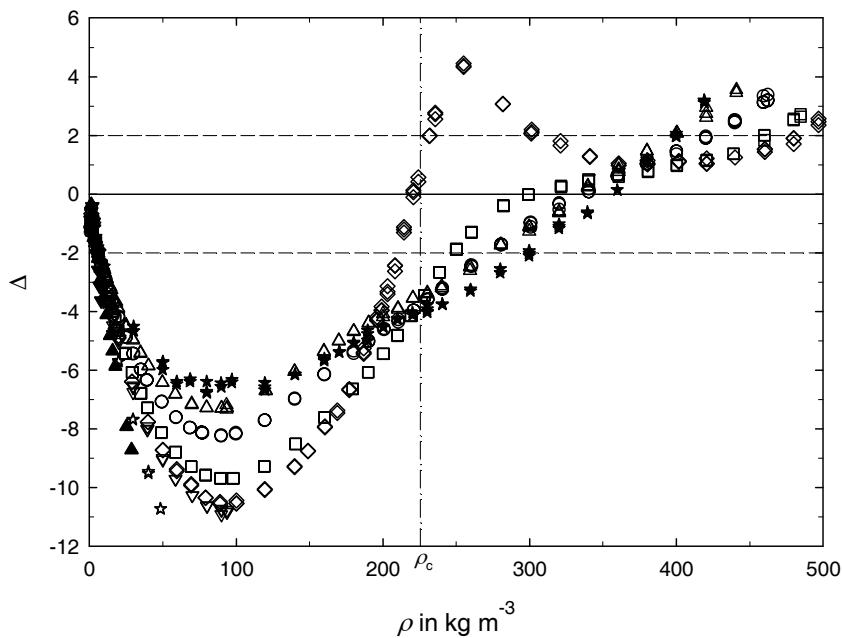


Abbildung 6.18: Vergleich der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei verschiedenen Temperaturen mit Werten, die mit der Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely [96] berechnet wurden. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$. \blacktriangledown , 298,15 K; \blacktriangle , 348,15 K; \star , 373,15 K; \triangledown , 405,15 K; \diamond , 410,15 K; \square , 423,15 K; \circ , 448,15 K; \triangle , 473,15 K; \star , 498,15 K. — —, Unsicherheit der Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely.

Ergebnis des Vergleichs ist festzustellen, dass die Viskositätszustandsfläche von Younglove und Ely nicht geeignet ist, die Viskositätsdaten dieser Arbeit im untersuchten fluiden Bereich innerhalb der für die Korrelation angegebenen Unsicherheit von 2,0 % wiederzugeben. Bemerkenswert ist dabei, dass für alle untersuchten Isothermen die experimentellen Viskositätsdaten bei höheren Dichten $\rho > \rho_c$ besser beschrieben werden als bei Dichten $\rho < \rho_c$. Die sehr großen Abweichungen, die für alle Isothermen bei Dichten $\rho < 100 \text{ kg m}^{-3}$ auftreten, sind sicher auf die sehr schlechte Datenbasis zurückzuführen, die Younglove und Ely zum Zeitpunkt der Generierung ihrer Viskositätskorrelation zur Verfügung stand.

7 Zusammenfassung

Neue simultane Viskositäts- und Dichtemessungen an n-Butan und Isobutan wurden in einem großen Temperatur- und Druckbereich mit einer kombinierten Viskositäts- und Dichtemessanlage durchgeführt. Zur Viskositätsmessung wurde ein speziell für Gase entwickeltes Schwingdrahtviskosimeter genutzt, während für die simultanen Dichtemessungen eine in die Apparatur integrierte Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage eingesetzt wurde. Die resultierenden Messunsicherheiten betragen (0,25 bis 0,3) % für die Viskositätsdaten und 0,1 % oder besser für die Dichtemesswerte mit jeweils größeren Unsicherheiten im nahe kritischen Gebiet. Motiv für eine simultane Bestimmung der Dichte ist, dass ein genaues Viskositätsmessverfahren stets präzise Dichtewerte benötigt. Das in dieser Arbeit eingesetzte Viskositätsmessverfahren ist relativ, da für die genaue Bestimmung des Drahtradius der in den Viskosimetern eingesetzten Schwingdrähte eine Kalibrierung notwendig ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Weiterentwicklung der Viskositäts- und Dichtemessanlage vorgenommen. So wurde der bisher in der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage genutzte Senkkörper aus Quarzglas durch einen neuen aus Silizium-Einkristall ersetzt. Der neue Senkkörper ist durch eine besonders glatte Oberfläche charakterisiert, wodurch Ab- und Adsorptionseffekte des Messfluids im bzw. auf dem Senkkörper nahezu ausgeschlossen werden. Bei Messungen an Fluiden mit geringer Atom- bzw. Molekülgröße können nun die experimentell bestimmten Dichtedaten für die Auswertung der Viskositätsmessungen genutzt werden. Dies spielt insbesondere für die Kalibrierung der Schwingdrahtviskosimeter mittels einer Messung an Helium eine wichtige Rolle. Des Weiteren wurde auch im letzten der drei in der Anlage eingerichteten Viskosimeter das Gewicht zum Spannen des Schwingdrahtes durch eine Hebelvorrichtung zur Fixierung des unteren Drahtendes ersetzt. Darüber hinaus wurde der Temperaturbereich, in dem Messungen durchgeführt werden können, gegenüber früheren Untersuchungen um bis zu 75 K auf maximal 498,15 K erweitert und die Funktionsfähigkeit bei diesen hohen Temperaturen mit Messungen an Isobutan nachgewiesen.

Die theoretischen Grundlagen und das Messprinzip der in dieser Arbeit für Messungen an Gasen eingesetzten Schwingdrahtviskosimeter wurden in Kapitel 2 dargelegt. Zusätzlich wurde auch auf verschiedene Korrekturen eingegangen, die für eine fundierte Auswertung der Viskositätsmessungen erforderlich sind. Mit einer Fehlerrechnung wurde die geringe experimentelle Unsicherheit für größere Temperatur- und Druckbereiche belegt.

Die experimentelle Anordnung der kombinierten Viskositäts- und Dichtemessanlage sowie die Einrichtungen zur Messung von Druck und Temperatur und zur Temperaturregelung der Apparatur sind in Kapitel 3 ausführlich beschrieben. Die Unsicherheit für die Dichtebestimmung mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage wurde unter Berücksichtigung der Zuordnungsfehler in Druck und Temperatur ermittelt. Auch die Unsicherheiten der Druck- und

der Temperaturmessung wurden ausführlich dokumentiert. Ausführungen zum Gassystem, zur Vakuumanlage und zur Thermostatisierung der Messzelle sowie weitere Details der Gesamtanlage schließen den die Apparatur betreffenden Teil der Arbeit ab.

In Kapitel 4 sind der Messablauf und die Auswertung der Messdaten detailliert dargelegt. Die an Helium, Stickstoff, n-Butan und Isobutan durchgeführten Messungen sind ausführlich in diesem Kapitel und im Anhang A der Arbeit dokumentiert. Die mit dem neuen Silizium-Einkristall-Senkkörper bei 293,15 K gemessenen Dichtewerte für Helium weichen nur bis zu $-0,1\%$ von mit der aktuellen Referenzzustandsgleichung von Ortiz Vega berechneten Werten sowie von mit einer außerordentlich präzisen Zwei-Senkkörper-Dichtemessanlage am NIST bestimmten experimentellen Daten ab. Diese gute Übereinstimmung mit Referenzwerten belegt, dass im Vergleich zu den früheren Messungen mit dem Quarzglas-Senkkörper keine Absorption von Heliumatomen im neuen Senkkörper erfolgt und dass die experimentellen Dichtedaten für die Auswertung der Viskositätsmessungen eingesetzt werden können. Für die Bestimmung der Radien der Schwingdrähte wurden Kalibriermessungen bei 293,15 K an Helium durchgeführt, wozu ein hoch genauer *ab-initio*-berechneter Viskositätswert im Limit von Nulldichte von Bich *et al.* genutzt wurde. Die nach der Kalibrierung aus den Messungen an Helium resultierenden Viskositätswerte bestätigen die von Seibt *et al.* mit der früheren Apparatur erhaltenen Daten innerhalb $\pm 0,1\%$. Die in dieser Arbeit gefundene Anfangsdichteabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten von Helium stimmt sowohl mit theoretischen als auch mit experimentellen Werten aus dem Schrifttum innerhalb $\pm 0,1\%$ überein. Wenn die unterschiedlichen Referenzdaten, die zur Kalibrierung der entsprechenden Viskosimeter genutzt wurden, berücksichtigt werden, betragen die Abweichungen von zuverlässigen Daten des Schrifttums in überlappenden Dichtebereichen nur $\pm (0,1 \text{ bis } 0,2)\%$. Mit den Ergebnissen von Seibt *et al.* und denen dieser Arbeit wurden für Dichten $\rho > 25 \text{ kg m}^{-3}$ zuverlässige primäre Viskositätsdaten bestimmt, die zur Verbesserung der Viskositätszustandsfläche von Helium genutzt werden sollen. Die Abweichungen der Daten von Seibt *et al.* und dieser Arbeit von Werten, die mit den beiden in der Referenzdatenbank des NIST verfügbaren Viskositätszustandsflächen berechnet wurden, vergrößern sich mit zunehmender Dichte bis zu $+(3 \text{ bis } 4)\%$ bei den höchsten Dichten $\rho \approx 40 \text{ kg m}^{-3}$.

Für Stickstoff wurden zwei Isothermen bei 293,15 K und 423,15 K untersucht, um die Funktionstüchtigkeit der Apparatur auch in großen Temperatur- und Druckbereichen nachzuweisen. Die Übereinstimmung der experimentellen Dichtemesswerte mit gemäß der Referenzzustandsgleichung von Span *et al.* berechneten Werten ist meist besser als $\pm 0,03\%$, wobei die Zustandsgleichung auf hoch genauen Dichtemesswerten von McLinden und Lösch-Will, die mit einer Zwei-Senkkörper-Dichtemessanlage gemessen wurden, basiert. Für die Viskositätsdaten wurde eine Übereinstimmung innerhalb $\pm 0,5\%$ zu Werten nach der Viskositätszustandsfläche von Lemmon und Jacobsen sowie zu den zuverlässigsten experimentellen Daten gefunden. Die Viskositätsdaten dieser Arbeit sind einem zukünftigen Primärdatensatz zuzuordnen und bei der Generierung einer neuen Viskositätszustandsfläche zu berücksichtigen.

Sieben isotherme Messreihen im Temperaturbereich von 298,15 K bis 448,15 K für n-Butan und neun isotherme Messreihen für Temperaturen zwischen 298,15 K und 498,15 K für Isobutan wurden bei Drücken bis zu 93 % des Sättigungsdampfdruckes der jeweiligen Isotherme bzw. bis zu 30 MPa durchgeführt. Zunächst wurden die mit der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage bestimmten Dichtedaten mit Werten verglichen, die gemäß der Referenzzu-

standsgleichungen für n-Butan und Isobutan berechnet wurden. Dabei ergab sich für n-Butan mit Abweichungen $\leq \pm 0,4\%$ gute Übereinstimmung mit Ausnahme des Bereichs um die kritische Dichte für die Isothermen 428,15 K und 448,15 K; für diese traten maximale Abweichungen von +8,5 % bzw. +1,5 % auf. Im Fall von Isobutan waren die Abweichungen meist $< \pm 0,15\%$. Nur im nahe kritischen Gebiet für die Isotherme 410,15 K traten mit bis zu $-3,7\%$ größere Abweichungen auf. Die großen Differenzen im jeweiligen nahe kritischen Gebiet übersteigen deutlich die Messunsicherheiten der Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage, auch unter Berücksichtigung der Zuordnungsfehler für die experimentellen Größen Druck und Temperatur sowie von Verunreinigungen der Messgase.

Die großen Differenzen im nahe kritischen Gebiet für n-Butan und Isobutan waren Anlass, den Vergleich auf andere in der Literatur für n-Butan und Isobutan verfügbare Zustandsgleichungen und auf bei deren Generierung genutzte experimentellen Dichtedaten des Schrifttums zu erweitern. Grund für die zusätzliche Betrachtung weiterer Zustandsgleichungen war, dass diese bei der Generierung von Viskositätszustandsflächen genutzt wurden bzw. genutzt werden müssen, um aus gemessenen experimentellen Werten für Druck und Temperatur Dichtewerte zu berechnen. Der Vergleich der experimentellen Dichtedaten der Isothermen 428,15 K (n-Butan) und 410,15 K (Isobutan) mit den berechneten Werten für die jeweils vier Zustandsgleichungen von Younglove und Ely, Miyamoto und Watanabe, Span und Wagner sowie Bücker und Wagner ergab für Dichten $\rho < 100 \text{ kg m}^{-3}$ und $\rho > 340 \text{ kg m}^{-3}$ gute Übereinstimmung innerhalb $\pm 0,75\%$. Zugleich wurden aber auch sehr große Abweichungen für diese Isothermen im nahe kritischen Gebiet gefunden: +(6,0 bis 8,5) % für n-Butan bzw. zwischen $-3,7\%$ und +(3,9 bis 7,3) % für Isobutan. Eine Analyse der verwendeten primären experimentellen Daten zeigte, dass Bücker und Wagner im Unterschied zu den anderen Autoren für n-Butan als auch für Isobutan in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes jeweils ältere Daten von Beattie *et al.* mit hoher Bewertung in ihren Primärdatensatz einschlossen. Während die Unsicherheit im Druck für die beiden Referenzzustandsgleichungen von Bücker und Wagner mit 0,5 % angegeben wurde, weichen die betrachteten Primärdaten von Beattie *et al.* im Druck nur innerhalb $\pm 0,02\%$ (n-Butan) bzw. $\pm 0,04\%$ (Isobutan) von den mit den Zustandsgleichungen berechneten Werten ab. Die Überbewertung von experimentellen, schwierig messbaren Daten in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes führt zu einer deutlich schlechteren Wiedergabe der etwas weiter entfernt vom kritischen Punkt gemessenen Daten.

An die Viskositätsmesswerte aller Isothermen von n-Butan bzw. Isobutan wurde zuerst jeweils ein Doppelpolynom in reziproker Temperatur τ und reduzierter Dichte δ angepasst, mit dessen Hilfe die Viskositätsmesswerte der Isothermen auf die jeweilige nominelle Temperatur korrigiert wurden. Eine Beschreibung der Viskositätsdaten innerhalb $\pm 0,2\%$ für n-Butan bzw. $\pm 0,3\%$ für Isobutan konnte mit dem jeweiligen Doppelpolynom nur erreicht werden, indem einige Messpunkte für die Isothermen 428,15 K (n-Butan) bzw. 410,15 K (Isobutan) im nahe kritischen Gebiet von der Anpassung ausgeschlossen wurden. Schließlich wurden die experimentellen Daten der korrigierten Isothermen-Messreihen jeweils einzeln mit einem Polynom in der reduzierten Dichte δ beschrieben und daraus die Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte, $\eta_0(T)$, und für die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität, $\eta_1(T)$, bestimmt. Für die jeweiligen nahe kritischen Isothermen 428,15 K bzw. 410,15 K wurden die Viskositätsdaten im nahe kritischen Gebiet wieder nicht bei der Anpassung berücksichtigt. Sie sind durch Abweichungen bis zu +0,9 % bzw. +1,4 % charakterisiert, was in Richtung

und Betrag einer kritischen Erhöhung der Viskosität entspricht. Die aus den experimentellen Daten für η_1 und η_0 ermittelten zweiten Viskositätsvirialkoeffizienten B_η bzw. ihre reduzierten Werte B_η^* stimmen gut mit den nach der Rainwater-Friend-Theorie berechneten Werten überein.

Die experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit wurden mit Werten verglichen, die mit verschiedenen Viskositätskorrelationen des Schrifttums berechnet wurden. Die Viskosität η wird fast immer in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Dichte ρ korreliert. Diese Formulierung ist der als Funktion von Druck und Temperatur, $\eta(p,T)$, vorzuziehen, da das Zweiphasengebiet angemessen beschrieben wird und aus der kinetischen Theorie dichter Gase eine Dichteentwicklung für den Viskositätskoeffizienten resultiert. Während Isothermen im η,ρ -Diagramm parallel verlaufen und nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen, schneiden sich die Isothermen im η,p -Diagramm bei vergleichsweise niedrigen Drücken.

Die im Schrifttum verfügbaren Viskositätskorrelationen für n-Butan und Isobutan basieren fast durchweg auf dem Restgrößenkonzept, schließen explizit aber keinen Term für die kritische Erhöhung der Viskosität ein. Nach dem Restgrößenprinzip ergibt sich der Viskositätskoeffizient eines reinen Fluids als Summe additiver Terme in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Dichte ρ . Der erste Summand, der Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte $\eta_0(T)$, kann für n-Butan und Isobutan mit der heutigen Rechentechnik noch nicht gemäß der kinetischen Theorie für verdünnte gasförmige Systeme aus Molekülen berechnet werden. $\eta_0(T)$ wurde daher in dieser Arbeit aus den experimentellen Viskositätsdaten für die Isothermen durch Extrapolation auf $\rho = 0$ erhalten. Die Residualviskosität (Restgröße), η_{Res} , wird noch weiter in den Koeffizienten für die Anfangsdichteabhängigkeit, $\eta_1(T)$, und den Beitrag $\eta_h(T,\rho)$ für den Bereich mittlerer und hoher Dichten aufgespalten. Nach dem *Friction-Theory*-Konzept wird die Viskosität in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T korreliert, wobei der Viskositätskoeffizient im Limit von $p \rightarrow 0$ abgetrennt und für den restlichen *Friction*-Term $\eta_F(p,T)$ ein Ansatz mit attraktiven und repulsiven Beiträgen zum normalen thermodynamischen Druck p gewählt wird, in den auch temperaturabhängige Reibungsparameter integriert sind.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der im Schrifttum verfügbaren Viskositätskorrelationen wurde ihr Extrapolationsverhalten zu höheren Temperaturen, aber auch zu höheren Drücken bzw. Dichten untersucht. Die Residualviskosität bzw. der *Friction*-Term sind im Allgemeinen durch eine geringe Temperaturabhängigkeit charakterisiert, d. h. Werte für Isothermen sollten nahezu auf einer gemeinsamen Kurve liegen. Die Untersuchung zeigte, dass das Extrapolationsverhalten der verfügbaren Viskositätskorrelationen für n-Butan und Isobutan höheren Ansprüchen nicht genügt. Eine Verbesserung der Situation erfordert nicht nur geeignete Korrelationsgleichungen, sondern vor allem zuverlässigere Viskositätsdaten bei höheren Temperaturen und Drücken bzw. Dichten.

Für die Beschreibung der kritischen Erhöhung der Viskosität, η_c , die in dieser Arbeit experimentell untersucht wurde, existieren theoretische Modelle, die zum Teil durch kompliziertere, rechentechnisch wenig praktikable Formalismen und Funktionen für den Übergang vom asymptotischen zum normalen Verhalten des Fluids charakterisiert sind. Diese Modelle wurden für die Generierung der Viskositätszustandsflächen einiger Fluide genutzt, wie z. B. Ethan und Wasser. Trotzdem werden für die Viskosität und Wärmeleitfähigkeit von Ethan in der

aktuellen Version der Referenz-Datenbank des NIST ältere Zustandsflächen ohne kritische Erhöhung empfohlen, da die Algorithmen für Anwendungen mit wiederholter Berechnung der Transportgrößen wenig attraktiv sind. In dieser Arbeit werden für die Dichte- und die Temperaturabhängigkeit der kritischen Erhöhung der Viskosität Exponentialterme der Formen $e^{-\beta_i(\delta-\gamma_i)^2}$ und $e^{-\varepsilon_i|\tau-\zeta_i|}$ vorgeschlagen, deren Parameter β_i und γ_i bzw. ε_i und ζ_i aus experimentellen Viskositätsdaten im nahe kritischen Gebiet bestimmt werden können.

Die von Quiñones-Cisneros und Deiters vertretene Auffassung, dass die kritische Erhöhung der Viskosität im nahe kritischen Bereich bereits aus der Nutzung der thermodynamischen Zustandsgleichung im Rahmen des *Friction-Theory*-Konzepts folgt, wurde am Beispiel von Ethan, Propan und n-Butan untersucht und als nicht korrekt befunden. Während für Ethan und n-Butan keinerlei kritische Erhöhung im η, ρ -Diagramm für die jeweilige kritische Isotherme zu erkennen ist, tritt für Propan eine „scheinbare“ Erhöhung deutlich vor der kritischen Dichte auf.

Die Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit von den mit den Viskositätskorrelationen nach Younglove und Ely für n-Butan und Isobutan berechneten Werten übersteigen in großen Zustandsbereichen die Unsicherheiten, die von den Autoren für das gesamte fluide Gebiet mit 2,0 % und für den nahe kritischen Bereich mit 5 % angegeben wurden. Für alle untersuchten Isothermen werden die experimentellen Viskositätsdaten bei höheren Dichten $\rho > \rho_c$ besser beschrieben als bei Dichten $\rho < \rho_c$, bei den höchsten Dichten sogar innerhalb der Unsicherheit der Viskositätszustandsflächen. Sehr große Abweichungen zeigen sich für alle Isothermen bei Dichten $\rho < 100 \text{ kg m}^{-3}$.

Die Abweichungen der Viskositätsdaten dieser Arbeit von den mit den Viskositätskorrelationen von Vogel *et al.* für n-Butan und Isobutan berechneten Werten übersteigen teilweise deutlich die mit (3 bis 6) % für den jeweiligen Zustandsbereich angegebenen Unsicherheiten. Für n-Butan betrifft das die beiden Isothermen nahe der kritischen Temperatur (423,15 K und 428,15 K) im Dichtebereich $70 < \rho / \text{kg m}^{-3} < 170$ und die beiden überkritischen Isothermen (428,15 K und 448,15 K) im Dichtebereich $\rho_c < \rho < 350 \text{ kg m}^{-3}$, während für Isobutan nahezu alle Viskositätsmesswerte bei Dichten $\rho > 40 \text{ kg m}^{-3}$ durch Abweichungen größer als die Unsicherheit charakterisiert sind. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Vogel *et al.* für die Generierung ihrer Viskositätszustandsflächen im Dichtebereich $100 < \rho / \text{kg m}^{-3} < 300$ nur wenige primäre experimentelle Viskositätsdaten aus dem Schrifttum zur Verfügung standen, was für die jeweils erste überkritische Isotherme die großen Abweichungen bis zu +8,0 % für n-Butan bzw. eine Verschiebung um etwa +5 % im Vergleich mit den Abweichungen für die anderen Isothermen für Isobutan in diesem Bereich erklärt. Diese großen Abweichungen sind nur in geringem Maße durch die kritische Erhöhung der Viskosität verursacht, sondern auch durch die mit den Zustandsgleichungen von Younglove und Ely berechneten Dichten, die bei der Generierung der Viskositätszustandsflächen von Vogel *et al.* genutzt wurden und sich von den experimentell bestimmten Dichten dieser Arbeit deutlich unterscheiden.

Für n-Butan sind die Abweichungen der experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit von den Werten, die mit der für das *Friction-Theory*-Modell generierten Viskositätskorrelation nach Quiñones-Cisneros und Deiters berechnet wurden, durch ein stark alternierendes Verhalten mit Maxima bis +4,3 % und Minima bis -6,7 % im Dichtebereich $100 < \rho / \text{kg m}^{-3} < 300$ charakterisiert. Diese Viskositätskorrelation unterscheidet sich sowohl im

Bereich kleiner Dichten als auch im Gebiet um die kritische Dichte deutlich von den anderen beiden Viskositätszustandsflächen.

Nachdem von Seibt *et al.* für die beiden Fluide Ethan und Propan hoch genaue Viskositäts- und Dichtewerte publiziert wurden, werden mit dieser Arbeit für n-Butan und Isobutan ebensolche hoch präzisen $\eta \rho pT$ -Datentupel bereitgestellt. Sowohl die Dichte- als auch die Viskositätsdaten sind für alle vier Fluide als primäre Daten zu betrachten, deren Wert vor allem dadurch gekennzeichnet ist, dass sie das nahe kritische Gebiet einschließen. Sie sollten genutzt werden, um die Referenzzustandsgleichungen für n-Butan und Isobutan zu verbessern und die Viskositätszustandsflächen für alle vier Kohlenwasserstoffe neu zu generieren.

Anhang A

Experimentelle Daten

A.1 Viskositäts- und Dichtemessungen an Helium

Die Ergebnisse der Viskositäts- und Dichtemessungen an Helium bei 293,15 K sind in diesem Abschnitt dokumentiert. Von Seibt [23, 24] wurde in Kombination mit dem Schwingdraht 1n zur Dichtemessung ein Quarzglas-Senkkörper eingesetzt. Im Unterschied dazu wurde in dieser Arbeit ein Silizium-Einkristall-Senkkörper für die Dichtemessung zusammen mit den neuen Schwingdrähten 1, 2 und 3 genutzt. Alle vier für die Viskositätsmessung verwendeten Schwingdrähte waren mit einer Hebelvorrichtung zur unteren Fixierung des Drahtes ausgestattet. Die in der Auswertung verwendeten Vakuumdekrementen Δ_0 und die Gesamtmasse von Senkkörper und Gehänge $m_{SG,Vak}$ wurden vor der Befüllung der Messzelle im Vakuum gemessen:

- Schwingdraht 1n: $\Delta_0 = 2,57 \cdot 10^{-5}$ [23, 24],
- Masse des Quarzglas-Senkkörpers einschließlich Gehänge: $m_{SG,Vak} = 31,84128$ g [23, 24],
- Schwingdraht 1: $\Delta_0 = 1,29 \cdot 10^{-5}$,
- Schwingdraht 2: $\Delta_0 = 1,19 \cdot 10^{-5}$,
- Schwingdraht 3: $\Delta_0 = 1,30 \cdot 10^{-5}$,
- Masse des Silizium-Einkristall-Senkkörpers einschließlich Gehänge: $m_{SG,Vak} = 31,82474$ g.

Die Messergebnisse sind in den Tabellen A.1 bis A.4 aufgelistet, wobei die jeweilige Nummer des Schwingdrahtes in der Tabellenüberschrift angegeben ist. Neben den experimentellen Größen Temperatur T , Druck p , Dichte ρ und Viskosität η sind weitere berechnete Werte hinzugefügt. Die Dichte ρ_{ZGL} wurde nach der Referenzzustandsgleichung für Helium von Ortiz Vega [41] unter Verwendung der experimentellen Werte für die Temperatur T und den Druck p mit REFPROP [70] berechnet. Der Druck $p_{293,15\text{K}}$ bei der nominellen Temperatur 293,15 K wurde dann mit ρ_{ZGL} wieder unter Nutzung der Zustandsgleichung von Ortiz Vega

ermittelt. Zur Berechnung der Viskosität wurde aufgrund möglicher geringer Absorptionseffekte ebenfalls die Dichte ρ_{ZGL} genutzt. Die Viskositätswerte $\eta_{293,15\text{K}}$ wurden auf die nominelle Temperatur unter Verwendung einer Taylor-Reihenentwicklung, beschränkt auf die erste Potenz in der Temperatur, korrigiert. Für diesen Zweck wurde der von Vogel [10] angegebene Temperaturkoeffizient $(\partial\eta/\partial T)_\rho = 0,046 \text{ }\mu\text{Pa s K}^{-1}$ verwendet.

Tabelle A.1: Korrigierte experimentelle $\eta\rho pT$ -Daten für Helium bei 293,15 K von Seibt [23, 24] (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{293,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{293,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
293,206	30,170	30,164	43,238	43,372	19,842	19,840
293,224	30,175	30,168	43,248	43,376	19,846	19,842
293,159	30,150	30,149	43,151	43,353	19,833	19,833
293,150	27,532	27,532	39,805	40,009	19,786	19,786
293,144	25,224	25,224	36,799	37,003	19,756	19,756
293,178	22,978	22,976	33,810	34,020	19,729	19,728
293,170	22,977	22,975	33,811	34,020	19,723	19,722
293,194	20,755	20,752	30,910	31,017	19,696	19,694
293,195	18,566	18,563	27,897	28,005	19,672	19,670
293,176	16,435	16,434	24,919	25,022	19,651	19,649
293,172	14,319	14,318	21,909	22,003	19,628	19,627
293,170	12,237	12,236	18,892	18,979	19,625	19,624
293,185	10,230	10,229	15,928	16,010	19,609	19,607
293,181	10,230	10,228	15,927	16,009	19,602	19,600
293,162	8,8695	8,8691	13,894	13,968	19,600	19,599
293,177	7,5871	7,5864	11,953	12,018	19,598	19,596
293,159	6,2729	6,2727	9,9501	9,9977	19,598	19,597
293,165	4,9972	4,9970	7,9664	8,0121	19,597	19,596
293,147	3,7421	3,7421	5,9960	6,0357	19,588	19,588
293,202	2,4667	2,4663	3,9706	4,0021	19,600	19,598
293,246	1,8271	1,8265	2,9504	2,9730	19,596	19,591
293,259	1,2210	1,2206	1,9795	1,9926	19,592	19,587
293,249	0,61321	0,61300	0,99334	1,00366	19,585 ^a	19,580 ^a
293,276	0,49005	0,48984	0,79655	0,80249	19,580 ^a	19,574 ^a
293,273	0,36663	0,36647	0,59687	0,60074	19,572 ^a	19,567 ^a
293,279	0,24417	0,24407	0,39936	0,40032	19,559 ^a	19,553 ^a
293,274	0,12123	0,12118	0,19823	0,19888	19,519 ^a	19,513 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.2: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Helium bei 293,15 K (Draht 1, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T	p	$p_{293,15\text{K}}$	ρ	ρ_{ZGL}	η	$\eta_{293,15\text{K}}$
K	MPa	MPa	kg m^{-3}	kg m^{-3}	$\mu\text{Pa s}$	$\mu\text{Pa s}$
293,152	25,329	25,329	37,094	37,141	19,691	19,691
293,152	25,329	25,329	37,092	37,140	19,689	19,689
293,148	22,880	22,880	33,852	33,892	19,658	19,658
293,152	22,883	22,883	33,857	33,896	19,659	19,659
293,145	20,744	20,744	30,966	31,006	19,627	19,628
293,147	20,744	20,744	30,969	31,006	19,630	19,630
293,149	18,460	18,460	27,828	27,861	19,608	19,608
293,149	18,460	18,460	27,831	27,862	19,606	19,606
293,145	16,374	16,374	24,910	24,938	19,590	19,591
293,146	16,374	16,374	24,911	24,938	19,588	19,588
293,147	14,295	14,295	21,947	21,971	19,581	19,581
293,147	14,296	14,296	21,951	21,972	19,576	19,576
293,148	12,231	12,231	18,953	18,971	19,564	19,564
293,149	12,231	12,231	18,953	18,971	19,568	19,568
293,172	10,198	10,197	15,944	15,962	19,561	19,560
293,167	10,198	10,197	15,950	15,962	19,560	19,559
293,152	8,8429	8,8428	13,915	13,928	19,557	19,557
293,152	8,8429	8,8428	13,916	13,928	19,557	19,557
293,149	7,5641	7,5641	11,972	11,984	19,558	19,558
293,150	7,5642	7,5642	11,972	11,984	19,560	19,560
293,160	6,2639	6,2637	9,9742	9,9837	19,562	19,562
293,160	6,2639	6,2636	9,9734	9,9837	19,560	19,560
293,151	4,9787	4,9787	7,9745	7,9834	19,566	19,566
293,151	4,9786	4,9786	7,9737	7,9833	19,566	19,566
293,150	3,7142	3,7142	5,9818	5,9915	19,571	19,571
293,150	3,7143	3,7143	5,9826	5,9916	19,568	19,568
293,157	2,4475	2,4474	3,9647	3,9719	19,579	19,579
293,157	2,4475	2,4475	3,9693	3,9720	19,581	19,580
293,151	1,8275	1,8275	2,9695	2,9746	19,585	19,585
293,151	1,8276	1,8276	2,9710	2,9747	19,585	19,585
293,151	1,2199	1,2199	1,9866	1,9915	19,589	19,589
293,151	1,2199	1,2199	1,9866	1,9915	19,588	19,588
293,158	0,61318	0,61316	1,0029	1,0039	19,593	19,593
293,158	0,61317	0,61315	1,0037	1,0039	19,592	19,592
293,154	0,48299	0,48299	0,79042	0,79129	19,588 ^a	19,588 ^a
293,155	0,48300	0,48299	0,79119	0,79130	19,587 ^a	19,587 ^a
293,150	0,36651	0,36651	0,59858	0,60080	19,588 ^a	19,588 ^a
293,150	0,36653	0,36653	0,60087	0,60084	19,591 ^a	19,591 ^a
293,155	0,24573	0,24572	0,40368	0,40304	19,577 ^a	19,577 ^a
293,156	0,24573	0,24572	0,40445	0,40304	19,577 ^a	19,577 ^a
293,151	0,12225	0,12225	0,19885	0,20064	19,541 ^a	19,541 ^a
293,150	0,12225	0,12225	0,19885	0,20064	19,542 ^a	19,542 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.3: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Helium bei 293,15 K (Draht 2, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T	p	$p_{293,15\text{K}}$	ρ	ρ_{ZGL}	η	$\eta_{293,15\text{K}}$
K	MPa	MPa	kg m^{-3}	kg m^{-3}	$\mu\text{Pa s}$	$\mu\text{Pa s}$
293,152	25,327	25,327	37,094	37,138	19,719	19,719
293,152	25,327	25,327	37,094	37,138	19,720	19,720
293,147	22,880	22,880	33,854	33,893	19,687	19,688
293,147	22,880	22,880	33,852	33,893	19,687	19,687
293,140	20,744	20,744	30,967	31,006	19,657	19,657
293,143	20,744	20,744	30,969	31,006	19,657	19,658
293,150	18,461	18,461	27,831	27,863	19,634	19,634
293,150	18,461	18,461	27,830	27,863	19,634	19,634
293,141	16,373	16,374	24,909	24,937	19,613	19,614
293,142	16,373	16,374	24,910	24,937	19,611	19,612
293,147	14,296	14,296	21,950	21,973	19,600	19,600
293,148	14,297	14,297	21,952	21,973	19,594	19,594
293,148	12,230	12,230	18,951	18,971	19,583	19,583
293,148	12,230	12,230	18,953	18,971	19,587	19,587
293,167	10,198	10,197	15,946	15,962	19,578	19,577
293,158	10,198	10,198	15,950	15,963	19,578	19,578
293,152	8,8429	8,8429	13,914	13,928	19,572	19,572
293,152	8,8429	8,8428	13,916	13,928	19,572	19,572
293,150	7,5642	7,5642	11,972	11,984	19,573	19,573
293,150	7,5642	7,5642	11,973	11,984	19,573	19,573
293,159	6,2637	6,2635	9,9734	9,9834	19,570	19,570
293,160	6,2638	6,2636	9,9734	9,9837	19,572	19,571
293,152	4,9786	4,9786	7,9730	7,9833	19,576	19,576
293,153	4,9787	4,9786	7,9745	7,9834	19,575	19,575
293,150	3,7142	3,7142	5,9818	5,9915	19,573	19,573
293,150	3,7142	3,7142	5,9841	5,9915	19,575	19,575
293,157	2,4476	2,4475	3,9670	3,9720	19,586	19,586
293,157	2,4476	2,4476	3,9685	3,9721	19,589	19,589
293,151	1,8273	1,8273	2,9695	2,9743	19,586	19,586
293,151	1,8274	1,8274	2,9703	2,9744	19,594	19,594
293,151	1,2199	1,2199	1,9866	1,9915	19,588	19,588
293,151	1,2199	1,2199	1,9873	1,9915	19,586	19,586
293,157	0,61323	0,61321	1,0029	1,0040	19,582 ^a	19,582 ^a
293,158	0,61325	0,61323	1,0029	1,0040	19,580 ^a	19,580 ^a
293,155	0,48301	0,48300	0,78966	0,79131	19,580 ^a	19,580 ^a
293,155	0,48301	0,48300	0,79119	0,79130	19,582 ^a	19,582 ^a
293,150	0,36647	0,36647	0,59858	0,60074	19,578 ^a	19,578 ^a
293,150	0,36649	0,36649	0,60011	0,60077	19,576 ^a	19,576 ^a
293,156	0,24573	0,24573	0,40368	0,40305	19,570 ^a	19,570 ^a
293,157	0,24574	0,24573	0,40521	0,40305	19,559 ^a	19,559 ^a
293,151	0,12224	0,12224	0,19808	0,20062	19,530 ^a	19,530 ^a
293,151	0,12224	0,12224	0,19808	0,20063	19,527 ^a	19,527 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.4: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Helium bei 293,15 K (Draht 3, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{293,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{293,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
293,140	25,249	25,250	36,995	37,037	19,685	19,685
293,140	25,249	25,250	36,997	37,037	19,687	19,687
293,129	22,924	22,925	33,912	33,953	19,660	19,661
293,152	22,884	22,883	33,857	33,897	19,659	19,659
293,129	20,743	20,744	30,966	31,006	19,632	19,633
293,135	20,743	20,744	30,969	31,006	19,633	19,634
293,150	18,460	18,460	27,829	27,862	19,608	19,608
293,151	18,461	18,460	27,831	27,863	19,613	19,613
293,135	16,373	16,374	24,910	24,938	19,590	19,591
293,139	16,373	16,374	24,909	24,938	19,593	19,594
293,148	14,296	14,297	21,950	21,973	19,574	19,574
293,149	14,296	14,296	21,953	21,973	19,573	19,573
293,148	12,230	12,230	18,949	18,970	19,566	19,566
293,148	12,230	12,230	18,951	18,970	19,568	19,568
293,158	10,198	10,198	15,949	15,963	19,558	19,558
293,152	10,198	10,198	15,951	15,964	19,563	19,563
293,152	8,8427	8,8427	13,915	13,928	19,558	19,558
293,152	8,8427	8,8427	13,916	13,928	19,555	19,555
293,150	7,5642	7,5642	11,970	11,984	19,557	19,557
293,150	7,5639	7,5639	11,972	11,984	19,560	19,560
293,160	6,2634	6,2632	9,9734	9,9830	19,561	19,560
293,159	6,2635	6,2633	9,9734	9,9831	19,556	19,556
293,153	4,9788	4,9788	7,9753	7,9836	19,564	19,564
293,154	4,9790	4,9789	7,9753	7,9837	19,569	19,569
293,151	3,7145	3,7145	5,9849	5,9919	19,571	19,571
293,151	3,7144	3,7143	5,9841	5,9917	19,572	19,572
293,157	2,4475	2,4475	3,9670	3,9720	19,582	19,581
293,157	2,4475	2,4474	3,9670	3,9719	19,586	19,585
293,151	1,8272	1,8272	2,9680	2,9741	19,582	19,582
293,151	1,8272	1,8272	2,9680	2,9742	19,585	19,585
293,151	1,2199	1,2199	1,9858	1,9915	19,589	19,589
293,150	1,2200	1,2200	1,9873	1,9916	19,587	19,587
293,153	0,61320	0,61320	0,99984	1,0040	19,594	19,594
293,155	0,61324	0,61323	1,0037	1,0040	19,591	19,591
293,155	0,48300	0,48299	0,78966	0,79129	19,592 ^a	19,592 ^a
293,155	0,48299	0,48298	0,79195	0,79128	19,589 ^a	19,589 ^a
293,150	0,36645	0,36645	0,59552	0,60071	19,582 ^a	19,582 ^a
293,150	0,36646	0,36646	0,60011	0,60072	19,585 ^a	19,585 ^a
293,159	0,24574	0,24573	0,40445	0,40304	19,578 ^a	19,578 ^a
293,159	0,24573	0,24572	0,40368	0,40304	19,576 ^a	19,576 ^a
293,151	0,12224	0,12224	0,19732	0,20062	19,543 ^a	19,543 ^a
293,151	0,12224	0,12224	0,19655	0,20062	19,544 ^a	19,544 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

A.2 Viskositäts- und Dichtemessungen an Stickstoff

Die Ergebnisse der Viskositäts- und Dichtemessungen an Stickstoff sind in diesem Abschnitt dokumentiert. Für die Messreihe bei 293,15 K wurden der Schwingdraht 1 zur Viskositätsmessung und der Silizium-Einkristall-Senkkörper zur Dichtemessung eingesetzt. Die Messreihe bei 423,15 K wurde mit dem Schwingdraht 2 und dem Silizium-Senkkörper durchgeführt. Die beiden Viskosimeter waren mit einer Hebelvorrichtung zur unteren Fixierung des Drahtes ausgestattet. Die in der Auswertung verwendeten Vakuumdekrementen Δ_0 und Gesamtmassen von Senkkörper und Gehänge $m_{\text{SG,Vak}}$ wurden vor der jeweiligen Befüllung der Messzelle im Vakuum gemessen:

- Isotherme 293,15 K:
 - Schwingdraht 1: $\Delta_0 = 1,19 \cdot 10^{-5}$,
 - Masse des Senkkörpers einschließlich Gehänge: $m_{\text{SG,Vak}} = 31,82481$ g.
- Isotherme 423,15 K:
 - Schwingdraht 2: $\Delta_0 = 1,01 \cdot 10^{-5}$,
 - Masse des Senkkörpers einschließlich Gehänge: $m_{\text{SG,Vak}} = 31,84457$ g.

In den Tabellen A.5 und A.6 sind den experimentellen Größen Temperatur T , Druck p , Dichte ρ und Viskosität η weitere berechnete Werte hinzugefügt. Die Dichte ρ_{ZGL} wurde mit der Zustandsgleichung für Stickstoff von Span *et al.* [66] unter Verwendung der experimentellen Werte für die Temperatur T und den Druck p berechnet. Der Druck p_T bei der jeweiligen nominellen Temperatur 293,15 K bzw. 423,15 K wurde dann mit ρ_{ZGL} wieder unter Nutzung der Zustandsgleichung von Span *et al.* ermittelt. Zur Berechnung der Viskosität η wurde bei der Auswertung der Messdaten ρ_{ZGL} verwendet. Die Viskositätswerte η_T wurden bei der jeweiligen nominellen Temperatur unter Verwendung einer Taylor-Reihenentwicklung, beschränkt auf die erste Potenz in der Temperatur, berechnet. Für diesen Zweck wurden die von Vogel [10] angegebenen Werte für den Temperaturkoeffizienten $(\partial \eta / \partial T)_\rho = (0,042 \text{ bis } 0,046) \mu\text{Pa s K}^{-1}$ verwendet.

Tabelle A.5: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Stickstoff bei 293,15 K (Draht 1, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{293,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{293,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
293,159	10,723	10,724	122,90	122,90	19,856	19,856
293,159	10,723	10,724	122,91	122,90	19,860	19,859
293,153	8,6826	8,6835	100,04	100,03	19,270	19,270
293,158	8,6826	8,6835	100,04	100,03	19,266	19,265
293,138	6,9192	6,9202	79,938	79,932	18,801	18,802
293,142	6,9192	6,9200	79,939	79,930	18,802	18,802
293,156	6,9167	6,9172	79,906	79,898	18,804	18,803
293,140	5,1903	5,1912	60,029	60,024	18,399	18,400
293,143	5,1906	5,1914	60,034	60,027	18,393	18,393
293,154	3,4519	3,4522	39,892	39,896	18,036	18,036
293,154	3,4520	3,4522	39,892	39,896	18,039	18,038
293,141	1,7415	1,7418	20,088	20,089	17,746	17,746
293,143	1,7415	1,7417	20,088	20,088	17,743	17,743
293,152	0,86490	0,86500	9,9564	9,9607	17,619	17,619
293,152	0,86489	0,86501	9,9572	9,9608	17,619	17,619
293,148	0,43835	0,43842	5,0450	5,0440	17,567	17,567
293,149	0,43834	0,43841	5,0442	5,0439	17,568	17,568
293,148	0,34850	0,34857	4,0063	4,0094	17,555	17,555
293,149	0,34850	0,34857	4,0116	4,0095	17,554	17,554
293,151	0,25695	0,25701	2,9592	2,9556	17,543	17,543
293,151	0,25695	0,25701	2,9569	2,9556	17,542	17,542
293,151	0,16809	0,16814	1,9327	1,9332	17,526	17,526
293,151	0,16810	0,16815	1,9327	1,9333	17,527	17,527

Tabelle A.6: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Stickstoff bei 423,15 K (Draht 2, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{423,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{423,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
423,141	30,002	30,007	205,68	205,74	27,951	27,952
423,142	30,006	30,011	205,71	205,76	27,954	27,954
423,135	25,612	25,616	180,25	180,30	27,033	27,033
423,140	25,615	25,619	180,27	180,32	27,052	27,052
423,140	22,301	22,304	160,00	160,04	26,368	26,368
423,145	22,302	22,304	160,00	160,04	26,379	26,379
423,151	19,144	19,146	139,80	139,84	25,754	25,754
423,152	19,144	19,146	139,80	139,84	25,750	25,750
423,142	16,120	16,122	119,65	119,69	25,213	25,213
423,147	13,213	13,215	99,558	99,585	24,707	24,707
423,147	13,214	13,216	99,566	99,592	24,711	24,711
423,156	10,499	10,500	80,149	80,173	24,272	24,272
423,155	10,499	10,500	80,148	80,172	24,266	24,265
423,153	7,7539	7,7547	59,933	59,953	23,875	23,875
423,154	7,7539	7,7547	59,934	59,953	23,872	23,872
423,135	5,1085	5,1093	39,928	39,940	23,527	23,528
423,139	5,1086	5,1093	39,928	39,940	23,528	23,529
423,156	2,5266	2,5269	19,940	19,948	23,245	23,245
423,156	2,5267	2,5269	19,940	19,948	23,242	23,242
423,143	1,2498	1,2500	9,9058	9,9116	23,109	23,109
423,143	0,63553	0,63565	5,0470	5,0508	23,074	23,074
423,146	0,63560	0,63574	5,0485	5,0515	23,068	23,068
423,148	0,50483	0,50494	4,0119	4,0139	23,062	23,062
423,150	0,37761	0,37768	3,0012	3,0035	23,026	23,026

A.3 Viskositäts- und Dichtemessungen an n-Butan

Die Ergebnisse der Viskositäts- und Dichtemessungen an n-Butan sind in diesem Abschnitt dokumentiert. Für alle untersuchten Isothermen wurden der Schwingdraht 1n (mit Hebelvorrichtung zur unteren Fixierung des Drahtes) zur Viskositätsmessung und ein Quarzglas-Senkkörper in der Dichtemessanlage eingesetzt. Die in der Auswertung verwendeten Vakuumdekkremente Δ_0 und Senkkörpermassen $m_{SG, \text{vak}}$ wurden nach dem Ende der jeweiligen Messreihe und erneutem Evakuieren im Vakuum gemessen und sind in Tabelle A.7 aufgelistet.

In den Tabellen A.8 bis A.14 sind den experimentellen Größen Temperatur T , Druck p , Dichte ρ und Viskosität η weitere berechnete Werte hinzugefügt. Die Dichte ρ_{ZGL} wurde mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner [69] unter Verwendung der experimentellen Werte für die Temperatur T und den Druck p berechnet. Der Druck p_T bei der jeweiligen nominellen Temperatur T der Isothermen wurde anschließend mit ρ_{ZGL} wieder unter Nutzung der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner ermittelt. Zur Berechnung der Viskosität η wurde bei der Auswertung der Messdaten mit Ausnahme der Isotherme 323,15 K die experimentell bestimmte Dichte ρ verwendet. Die Messpunkte dieser Isotherme sind für Dichten $\rho > 7 \text{ kg m}^{-3}$ durch große Abweichungen der experimentell bestimmten Dichten ρ von den mit der Zustandsgleichung von Bücker und Wagner berechneten Werten charakterisiert. Für die Auswertung der betreffenden Messpunkte, die in Tabelle A.9 gekennzeichnet sind, wurden daher die Dichten ρ_{ZGL} eingesetzt. Die Viskositätswerte η_T bei der jeweiligen nominellen Temperatur T der Isothermen wurden unter Verwendung einer Taylor-Reihenentwicklung, beschränkt auf die erste Potenz in der Temperatur, berechnet. Dazu wurden für die unterkritischen Isothermen die aus der Gleichung des an die Viskositätsdaten angepassten Doppelpolynoms (s. Abschnitt 4.5.2 und Abbildung 4.16) abgeleiteten Werte für den Temperaturkoeffizienten $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ genutzt. Für die beiden überkritischen Isothermen 428,15 K und 448,15 K konnten die Werte des Temperaturkoeffizienten nur für Dichten $\rho < 100 \text{ kg m}^{-3}$ verwendet werden, während bei höheren Dichten der Wert für $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ bei $\rho = 99,3 \text{ kg m}^{-3}$ bzw. $\rho = 92,9 \text{ kg m}^{-3}$ eingesetzt wurde. Dabei ist noch darauf hinzuweisen, dass die so erhaltenen Werte für den Differenzialquotienten $(\partial \eta / \partial T)_\rho$ bei kleinen Dichten sehr gut mit denen übereinstimmen, die aus den in dieser Arbeit korrigierten Viskositätsdaten von Küchenmeister und Vogel [151] für das Limit von Nulldichte $[(\partial \eta / \partial T)_{\rho=0} = (0,024 \text{ bis } 0,025) \mu\text{Pa s K}^{-1}]$ abgeleitet wurden (s. Anhang B).

Tabelle A.7: Isothermen der quasi-simultanen Viskositäts- und Dichtemessungen an *n*-Butan mit den jeweils im Vakuum erhaltenen Werten für die Dekremeante Δ_0 und Gesamtmasse von Senkkörper und Gehänge $m_{SG,Vak}$.

T K	$\Delta_0 \cdot 10^5$	$m_{SG,Vak}$ g
298,15	1,75	31,83513
323,15	1,55	31,83539
348,15	2,08	31,83653
373,15	1,21	31,83536
423,15	1,92	31,83838
428,15	1,24	31,83464
448,15	1,12	31,83538

Tabelle A.8: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für *n*-Butan bei 298,15 K (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{298,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{298,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
298,122	0,22139	0,22142	5,5598	5,5728	7,3337	7,3344
298,124	0,22135	0,22137	5,5591	5,5716	7,3332	7,3339
298,140	0,19675	0,19676	4,9073	4,9091	7,3425	7,3428
298,142	0,19677	0,19677	4,9087	4,9096	7,3407	7,3409
298,143	0,17529	0,17530	4,3401	4,3414	7,3470	7,3472
298,144	0,17529	0,17530	4,3415	4,3415	7,3465	7,3467
298,114	0,16281	0,16283	4,0109	4,0157	7,3528	7,3537
298,114	0,16282	0,16284	4,0116	4,0160	7,3538	7,3547
298,124	0,14216	0,14218	3,4791	3,4823	7,3587	7,3594
298,128	0,14217	0,14219	3,4777	3,4826	7,3593	7,3599
298,133	0,12343	0,12343	3,0002	3,0049	7,3653	7,3657
298,135	0,12344	0,12345	3,0016	3,0052	7,3634	7,3638
298,140	0,10290	0,10290	2,4873	2,4887	7,3691	7,3694
298,140	0,10291	0,10291	2,4851	2,4889	7,3698	7,3701
298,142	0,082370	0,082372	1,9772	1,9794	7,3747	7,3749
298,143	0,082383	0,082385	1,9779	1,9797	7,3720	7,3722
298,143	0,061794	0,061796	1,4751	1,4756	7,3765	7,3767
298,144	0,061803	0,061804	1,4737	1,4758	7,3782	7,3784
298,150	0,057183	0,057183	1,3637	1,3635	7,3766 ^a	7,3766 ^a
298,150	0,057184	0,057184	1,3637	1,3636	7,3780	7,3780

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.9: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für n-Butan bei 323,15 K (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{323,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m $^{-3}$	ρ_{ZGL} kg m $^{-3}$	η μPa s	$\eta_{323,15\text{K}}$ μPa s
322,982	0,45039	0,45069	11,024 ^a	10,968	7,9534	7,9580
322,997	0,45069	0,45096	11,032 ^a	10,975	7,9513	7,9555
323,007	0,45089	0,45115	11,037 ^a	10,980	7,9528	7,9567
323,061	0,39210	0,39224	9,4260 ^a	9,3758	7,9577	7,9601
323,077	0,39250	0,39261	9,4391 ^a	9,3859	7,9545	7,9564
323,089	0,39290	0,39299	9,4492 ^a	9,3960	7,9604	7,9620
323,110	0,38078	0,38084	9,1236 ^a	9,0727	7,9581	7,9592
323,111	0,38074	0,38080	9,1236 ^a	9,0717	7,9578	7,9588
323,117	0,38076	0,38081	9,1272 ^a	9,0719	7,9578	7,9587
323,124	0,33012	0,33015	7,8092 ^a	7,7512	7,9671	7,9678
323,125	0,33036	0,33039	7,8164 ^a	7,7572	7,9669	7,9676
323,126	0,33063	0,33066	7,8215 ^a	7,7642	7,9646	7,9652
323,126	0,30154	0,30156	7,0807 ^a	7,0239	7,9703	7,9709
323,126	0,30339	0,30341	7,1241 ^a	7,0706	7,9665	7,9671
323,126	0,30532	0,30535	7,1762 ^a	7,1194	7,9703	7,9709
323,132	0,26118	0,26120	6,0223	6,0178	7,9704	7,9709
323,134	0,26121	0,26122	6,0230	6,0184	7,9726	7,9730
323,137	0,26128	0,26130	6,0252	6,0202	7,9684	7,9687
323,139	0,21587	0,21588	4,9169	4,9153	7,9741	7,9744
323,141	0,21565	0,21566	4,9111	4,9099	7,9762	7,9764
323,143	0,21563	0,21563	4,9096	4,9092	7,9758	7,9760
323,145	0,18424	0,18424	4,1645	4,1615	7,9788	7,9789
323,146	0,18435	0,18435	4,1652	4,1640	7,9802	7,9803
323,147	0,18436	0,18436	4,1667	4,1643	7,9792	7,9793
323,146	0,15003	0,15003	3,3622	3,3602	7,9820	7,9821
323,146	0,15004	0,15005	3,3622	3,3605	7,9821	7,9822
323,142	0,13243	0,13243	2,9506	2,9533	7,9905	7,9907
323,143	0,13244	0,13244	2,9492	2,9537	7,9888	7,9890
323,143	0,13246	0,13246	2,9499	2,9540	7,9886	7,9888
323,142	0,11293	0,11294	2,5057	2,5069	7,9902	7,9904
323,143	0,11294	0,11295	2,5035	2,5072	7,9907	7,9909
323,143	0,11296	0,11296	2,5057	2,5074	7,9903	7,9905
323,143	0,090508	0,090510	1,9979	1,9985	7,9873	7,9875
323,144	0,090523	0,090525	1,9986	1,9989	7,9898	7,9900
323,143	0,066379	0,066381	1,4575	1,4576	7,9914	7,9916
323,143	0,066382	0,066384	1,4567	1,4576	7,9936	7,9938
323,143	0,066387	0,066388	1,4553	1,4577	7,9937	7,9939
323,143	0,058204	0,058206	1,2744	1,2757	7,9942	7,9944
323,143	0,058199	0,058201	1,2766	1,2755	7,9883 ^b	7,9885 ^b
323,143	0,058206	0,058207	1,2766	1,2757	7,9896 ^b	7,9898 ^b

^a beeinflusst durch Probleme bei der Messung mit der Ein-Senkkörper-Dichthemessanlage

^b beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.10: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für *n*-Butan bei 348,15 K (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{348,15\text{ K}}$ MPa	ρ kg m $^{-3}$	ρ_{ZGL} kg m $^{-3}$	η μPa s	$\eta_{348,15\text{ K}}$ μPa s
348,027	0,81399	0,81442	19,581	19,582	8,6479	8,6513
348,028	0,81413	0,81455	19,586	19,587	8,6493	8,6527
348,029	0,81385	0,81426	19,576	19,578	8,6517	8,6551
348,130	0,76025	0,76031	17,999	17,999	8,6400	8,6406
348,134	0,76034	0,76039	18,002	18,002	8,6372	8,6376
348,125	0,67752	0,67758	15,682	15,685	8,6312	8,6319
348,125	0,67782	0,67788	15,691	15,693	8,6314	8,6321
348,139	0,61824	0,61826	14,097	14,097	8,6214	8,6217
348,143	0,61834	0,61836	14,099	14,099	8,6277	8,6279
348,147	0,51676	0,51676	11,497	11,498	8,6176	8,6177
348,148	0,51669	0,51670	11,497	11,496	8,6154	8,6155
348,152	0,45498	0,45498	9,9811	9,9821	8,6098	8,6098
348,153	0,45521	0,45521	9,9833	9,9877	8,6099	8,6098
348,152	0,34091	0,34091	7,3031	7,2986	8,5993	8,5993
348,152	0,33838	0,33838	7,2445	7,2407	8,5994	8,5994
348,152	0,33786	0,33786	7,2315	7,2288	8,6032	8,6032
348,151	0,33788	0,33788	7,2315	7,2292	8,6070	8,6070
348,143	0,29319	0,29320	6,2173	6,2164	8,6021	8,6023
348,143	0,29373	0,29374	6,2296	6,2285	8,6018	8,6020
348,144	0,093820	0,093822	1,9124	1,9152	8,5995	8,5997
348,145	0,093833	0,093835	1,9131	1,9155	8,5967	8,5968
348,150	0,063283	0,063283	1,2845	1,2848	8,5885 ^a	8,5885 ^a
348,150	0,063298	0,063298	1,2860	1,2851	8,5908 ^a	8,5908 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.11: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für n-Butan bei 373,15 K (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{373,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{373,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
373,150	1,3664	1,3664	33,460	33,442	9,5141	9,5141
373,149	1,3671	1,3671	33,484	33,466	9,5176	9,5176
373,145	1,2627	1,2627	30,019	29,999	9,4635	9,4636
373,144	1,2630	1,2631	30,031	30,009	9,4641	9,4643
373,136	1,0954	1,0954	24,953	24,933	9,3936	9,3940
373,139	1,0955	1,0956	24,958	24,937	9,3903	9,3906
373,135	0,91645	0,91651	20,053	20,036	9,3291	9,3295
373,135	0,91645	0,91650	20,052	20,036	9,3342	9,3346
373,140	0,83834	0,83837	18,049	18,033	9,3148	9,3151
373,147	0,75055	0,75055	15,881	15,867	9,2978	9,2979
373,144	0,75104	0,75105	15,893	15,879	9,2934	9,2936
373,141	0,66981	0,66983	13,955	13,947	9,2804	9,2806
373,143	0,67000	0,67002	13,959	13,952	9,2832	9,2834
373,142	0,57254	0,57256	11,724	11,715	9,2632	9,2634
373,142	0,57260	0,57261	11,728	11,717	9,2589	9,2591
373,140	0,49381	0,49383	9,9744	9,9688	9,2474	9,2477
373,139	0,49367	0,49369	9,9707	9,9658	9,2546	9,2549
373,148	0,43963	0,43963	8,8018	8,7952	9,2467	9,2468
373,147	0,44123	0,44124	8,8343	8,8296	9,2430	9,2431
373,149	0,39271	0,39271	7,8028	7,7968	9,2405	9,2405
373,151	0,34433	0,34433	6,7909	6,7839	9,2298	9,2298
373,152	0,34435	0,34435	6,7909	6,7843	9,2339	9,2339
373,144	0,27338	0,27339	5,3326	5,3275	9,2304	9,2306
373,143	0,27472	0,27473	5,3593	5,3547	9,2265	9,2267
373,147	0,21037	0,21037	4,0602	4,0608	9,2281	9,2282
373,145	0,21039	0,21039	4,0609	4,0611	9,2251	9,2252
373,139	0,15775	0,15775	3,0215	3,0216	9,2201	9,2204
373,135	0,15777	0,15778	3,0215	3,0222	9,2171	9,2175
373,130	0,10693	0,10693	2,0348	2,0334	9,2107	9,2112
373,132	0,10695	0,10696	2,0363	2,0338	9,2130	9,2134
373,134	0,10698	0,10699	2,0370	2,0344	9,2100	9,2104
373,138	0,057687	0,057689	1,0901	1,0894	9,2112	9,2115
373,141	0,057722	0,057724	1,0901	1,0900	9,2139	9,2141
373,143	0,057756	0,057757	1,0909	1,0907	9,2071 ^a	9,2073 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.12: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für *n*-Butan bei 423,15 K (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{423,15\text{ K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{423,15\text{ K}}$ $\mu\text{Pa s}$
423,476	3,2808	3,2735	96,642	96,702	13,063	13,051
423,469	3,2809	3,2737	96,663	96,720	13,066	13,054
424,215	3,1768	3,1553	88,401	88,577	12,722	12,684
424,213	3,1770	3,1556	88,415	88,593	12,728	12,690
423,276	3,1714	3,1689	89,266	89,439	12,735	12,730
423,202	3,1702	3,1692	89,280	89,459	12,730	12,728
423,189	3,0060	3,0053	79,774	79,892	12,341	12,340
423,201	3,0058	3,0049	79,773	79,873	12,329	12,327
423,197	2,7816	2,7809	69,058	69,107	11,913	11,911
423,198	2,7811	2,7804	69,059	69,086	11,912	11,910
423,109	2,5325	2,5330	59,203	59,188	11,565	11,566
423,123	2,5340	2,5343	59,251	59,238	11,576	11,576
423,134	2,5356	2,5358	59,303	59,291	11,574	11,574
423,169	2,2723	2,2721	50,310	50,257	11,288	11,287
423,166	1,4902	1,4902	29,071	29,014	10,780	10,779
423,189	1,4900	1,4898	29,063	29,006	10,779	10,778
423,241	1,0161	1,0158	18,650	18,620	10,598	10,596
423,248	1,0159	1,0156	18,648	18,616	10,591	10,589
423,260	0,88412	0,88384	15,981	15,956	10,555	10,552
423,258	0,88438	0,88410	15,987	15,961	10,554	10,551
423,198	0,65348	0,65340	11,519	11,502	10,494	10,493
423,190	0,65426	0,65419	11,533	11,517	10,496	10,495
423,166	0,45237	0,45235	7,8076	7,8001	10,448	10,447
423,167	0,45091	0,45089	7,7808	7,7736	10,448	10,447
423,163	0,19554	0,19553	3,2893	3,2886	10,400	10,399
423,161	0,19559	0,19558	3,2893	3,2895	10,403	10,403

Tabelle A.13: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für n-Butan bei 428,15 K (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{428,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{428,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
428,139	30,023	30,028	498,21	498,23	94,979	94,980
428,138	30,022	30,026	498,20	498,23	94,858	94,858
428,137	30,018	30,023	498,20	498,22	95,050	95,051
428,207	22,974	22,954	480,02	479,83	85,034	85,032
428,206	22,974	22,955	480,02	479,84	84,919	84,917
428,204	22,973	22,955	480,02	479,84	84,953	84,951
428,146	17,077	17,078	460,12	459,80	75,611	75,611
428,146	17,075	17,077	460,12	459,79	75,508	75,508
428,152	12,773	12,772	440,28	439,94	67,536	67,536
428,156	12,732	12,731	440,05	439,71	67,406	67,406
428,156	12,735	12,734	440,06	439,73	67,436	67,436
428,157	9,6611	9,6595	420,21	419,99	60,451	60,451
428,159	9,6623	9,6602	420,22	420,00	60,474	60,474
428,165	7,4662	7,4632	399,67	399,64	54,115	54,115
428,163	7,4671	7,4645	399,68	399,66	54,179	54,179
428,160	7,4675	7,4655	399,69	399,67	54,130	54,129
428,135	5,9489	5,9514	378,00	378,11	48,458	48,459
428,135	5,9496	5,9521	378,01	378,12	48,373	48,374
428,132	5,9496	5,9526	378,02	378,13	48,440	48,441
428,094	5,1502	5,1583	360,25	360,21	44,278	44,280
428,091	5,1499	5,1585	360,26	360,22	44,250	44,252
428,099	4,6259	4,6323	341,66	341,02	40,382	40,384
428,109	4,6266	4,6318	341,66	341,00	40,349	40,350
428,109	4,6268	4,6319	341,65	341,01	40,327	40,329
428,176	4,3120	4,3092	322,22	320,07	36,731	36,730
428,177	4,3124	4,3095	322,24	320,09	36,725	36,724
428,178	4,3124	4,3094	322,25	320,09	36,685	36,683
428,136	4,1459	4,1472	304,60	299,94	33,737	33,737
428,140	4,1462	4,1472	304,61	299,94	33,726	33,726
428,146	4,0673	4,0676	289,00	280,73	31,293	31,293
428,151	4,0675	4,0674	288,98	280,67	31,316	31,315
428,196	4,0300	4,0265	274,89	262,01	29,342 ^a	29,340 ^a
428,197	4,0301	4,0266	274,90	262,04	29,340 ^a	29,338 ^a
428,131	3,9901	3,9914	251,58	232,24	26,372 ^a	26,373 ^a

^a beeinflusst durch das nahe kritische Gebiet

Fortsetzung 1 von Tabelle A.13: *n*-Butan bei 428,15 K.

<i>T</i> K	<i>p</i> MPa	<i>p</i> _{428,15 K} MPa	<i>ρ</i> kg m ⁻³	<i>ρ</i> _{ZGL} kg m ⁻³	<i>η</i> μPa s	<i>η</i> _{428,15 K} μPa s
428,130	3,9901	3,9914	251,63	232,25	26,377 ^a	26,377 ^a
428,117	3,9848	3,9868	246,50	227,25	25,759 ^a	25,761 ^a
428,118	3,9849	3,9870	246,49	227,39	25,770 ^a	25,772 ^a
428,176	3,9763	3,9748	230,48	213,50	23,949 ^a	23,948 ^a
428,174	3,9761	3,9746	230,45	213,38	23,937 ^a	23,937 ^a
428,124	3,9649	3,9664	218,37	204,46	22,620 ^a	22,620 ^a
428,130	3,9648	3,9659	218,33	203,99	22,627 ^a	22,628 ^a
428,187	3,9535	3,9516	199,12	191,02	20,635 ^a	20,634 ^a
428,178	3,9533	3,9518	199,18	191,21	20,634 ^a	20,633 ^a
428,195	3,9387	3,9365	185,24	180,60	19,315 ^a	19,314 ^a
428,195	3,9392	3,9369	185,30	180,87	19,326 ^a	19,324 ^a
428,194	3,8841	3,8823	159,21	157,94	17,125	17,123
428,190	3,8838	3,8822	159,22	157,90	17,119	17,117
428,343	3,8051	3,7982	138,83	138,91	15,672	15,665
428,391	3,8065	3,7979	138,80	138,84	15,685	15,676
428,197	3,7938	3,7921	137,58	137,84	15,567	15,565
428,184	3,7909	3,7897	137,62	137,42	15,577	15,576
428,132	3,6552	3,6557	119,22	119,48	14,434	14,435
428,142	3,6557	3,6560	119,23	119,50	14,442	14,442
428,141	3,4271	3,4273	99,322	99,574	13,376	13,376
428,152	3,4272	3,4271	99,316	99,564	13,371	13,371
428,156	3,2638	3,2637	88,856	89,043	12,886	12,886
428,153	3,2637	3,2636	88,854	89,041	12,884	12,884
428,229	3,1086	3,1072	80,486	80,594	12,529	12,526
428,222	3,1078	3,1065	80,455	80,559	12,521	12,519
428,139	2,8628	2,8630	69,471	69,490	12,092	12,092
428,131	2,8629	2,8632	69,476	69,499	12,091	12,092
428,129	2,6247	2,6250	60,360	60,330	11,766	11,767
428,134	2,6246	2,6248	60,353	60,325	11,773	11,773
428,122	2,3062	2,3065	49,889	49,816	11,438	11,439
428,120	2,3062	2,3065	49,887	49,817	11,439	11,440
428,102	1,9641	1,9644	40,163	40,083	11,172	11,174
428,106	1,9643	1,9646	40,167	40,088	11,176	11,178
428,209	1,5398	1,5395	29,634	29,570	10,935	10,933

^a beeinflusst durch das nahe kritische Gebiet

Fortsetzung 2 von Tabelle A.13: n-Butan bei 428,15 K.

T K	p MPa	$p_{428,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{428,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
428,213	1,5401	1,5398	29,642	29,577	10,932	10,930
428,179	1,0985	1,0984	20,025	19,989	10,755	10,754
428,176	1,0991	1,0990	20,038	20,001	10,755	10,754
428,147	1,0407	1,0407	18,847	18,816	10,734	10,734
428,142	1,0412	1,0412	18,856	18,826	10,730	10,730
428,107	0,90486	0,90497	16,141	16,120	10,690	10,691
428,103	0,90490	0,90502	16,138	16,120	10,693	10,694
428,097	0,79614	0,79626	14,038	14,020	10,663	10,665
428,100	0,79619	0,79630	14,041	14,021	10,659	10,660
428,122	0,68503	0,68509	11,939	11,925	10,632	10,632
428,131	0,68454	0,68457	11,929	11,915	10,631	10,632
428,134	0,57867	0,57870	9,9774	9,9664	10,610	10,611
428,137	0,57876	0,57878	9,9803	9,9679	10,609	10,609
428,133	0,48091	0,48093	8,2126	8,2040	10,590	10,590
428,136	0,48081	0,48083	8,2112	8,2020	10,590	10,591
428,091	0,19434	0,19437	3,2308	3,2283	10,534	10,536
428,085	0,19436	0,19439	3,2322	3,2287	10,537	10,539
428,105	0,13161	0,13163	2,1741	2,1740	10,524	10,525
428,109	0,13164	0,13165	2,1741	2,1744	10,524	10,525
428,178	0,062104	0,062099	1,0176	1,0194	10,512	10,512
428,172	0,062101	0,062098	1,0183	1,0194	10,510	10,509
428,160	0,062099	0,062097	1,0176	1,0193	10,513	10,512

Tabelle A.14: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für *n*-Butan bei 448,15 K (Draht 1n, Quarzglas-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{448,15\text{ K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{448,15\text{ K}}$ $\mu\text{Pa s}$
448,150	29,472	29,472	478,91	478,75	84,890	84,890
448,136	29,460	29,465	478,91	478,73	84,969	84,969
448,168	23,154	23,148	460,09	459,73	75,926	75,926
448,164	23,152	23,148	460,08	459,73	76,013	76,013
448,142	18,184	18,186	440,74	440,29	68,113	68,113
448,145	18,187	18,188	440,74	440,30	68,129	68,129
448,155	14,319	14,318	420,46	420,07	61,015	61,015
448,167	14,321	14,317	420,46	420,06	60,934	60,934
448,150	11,528	11,528	400,23	400,10	54,780	54,780
448,154	11,529	11,528	400,23	400,10	54,772	54,772
448,171	9,5386	9,5349	380,13	380,15	49,405	49,405
448,171	9,5374	9,5337	380,12	380,13	49,478	49,478
448,163	8,1406	8,1386	359,99	360,11	44,661	44,661
448,163	8,1394	8,1374	359,98	360,09	44,736	44,736
448,139	7,1910	7,1925	340,37	340,25	40,611	40,611
448,135	7,1898	7,1918	340,36	340,23	40,552	40,552
448,162	6,5514	6,5500	321,12	320,37	36,942	36,942
448,161	6,5511	6,5499	321,12	320,37	36,946	36,946
448,111	6,1448	6,1487	304,18	302,56	34,096	34,096
448,111	6,1450	6,1490	304,17	302,57	34,096	34,096
448,279	5,7851	5,7738	281,66	278,72	30,664	30,664
448,274	5,7846	5,7737	281,65	278,71	30,635	30,635
448,146	5,5519	5,5522	263,05	259,41	28,113	28,113
448,146	5,5537	5,5540	263,02	259,59	28,113	28,113
448,177	5,3467	5,3449	240,34	236,86	25,338	25,338
448,173	5,3466	5,3451	240,34	236,88	25,331	25,331
448,133	5,2032	5,2043	222,02	219,32	23,312	23,312
448,132	5,2035	5,2047	222,03	219,37	23,331	23,331
448,113	5,0548	5,0568	201,47	199,97	21,240	21,240
448,112	5,0545	5,0566	201,47	199,95	21,224	21,224
448,090	4,8462	4,8490	174,16	173,94	18,865	18,865
448,129	4,8470	4,8479	174,10	173,81	18,847	18,847
448,227	4,7271	4,7239	160,07	160,11	17,759	17,759
448,226	4,7270	4,7239	160,07	160,10	17,770	17,770

Fortsetzung von Tabelle A.14: n-Butan bei 448,15 K.

T K	p MPa	$p_{448,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{448,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
448,172	4,4983	4,4975	138,72	139,01	16,265	16,265
448,184	4,4981	4,4969	138,68	138,96	16,252	16,252
448,127	4,1616	4,1622	114,81	115,07	14,809	14,809
448,129	4,1616	4,1622	114,81	115,07	14,794	14,794
448,184	3,7478	3,7471	92,905	93,010	13,675	13,674
448,185	3,7479	3,7472	92,910	93,014	13,673	13,672
448,184	3,4339	3,4333	79,739	79,739	13,079	13,078
448,182	3,4337	3,4332	79,735	79,734	13,074	13,073
448,153	3,0733	3,0732	66,943	66,875	12,570	12,570
448,156	3,0733	3,0732	66,941	66,874	12,570	12,570
448,159	2,5118	2,5117	50,321	50,217	12,009	12,009
448,159	2,5121	2,5120	50,329	50,225	12,000	12,000
448,168	2,0730	2,0729	39,287	39,192	11,687	11,686
448,162	2,0737	2,0736	39,305	39,209	11,689	11,688
448,157	1,6622	1,6622	30,086	30,010	11,460	11,460
448,154	1,6619	1,6619	30,078	30,004	11,459	11,459
448,169	1,1584	1,1583	19,932	19,889	11,254	11,254
448,168	1,1584	1,1584	19,932	19,890	11,254	11,254
448,156	0,80776	0,80774	13,456	13,438	11,147	11,146
448,146	0,80760	0,80761	13,453	13,436	11,142	11,142
448,148	0,61860	0,61860	10,141	10,128	11,093	11,093
448,147	0,61843	0,61844	10,135	10,125	11,100	11,100
448,158	0,50850	0,50849	8,2591	8,2499	11,072	11,072
448,161	0,50969	0,50968	8,2800	8,2700	11,075	11,074
448,163	0,43017	0,43016	6,9362	6,9352	11,062	11,061
448,163	0,43102	0,43100	6,9500	6,9492	11,063	11,063
448,154	0,22017	0,22017	3,4915	3,4917	11,020	11,020
448,156	0,22038	0,22037	3,4965	3,4950	11,012	11,012

A.4 Viskositäts- und Dichtemessungen an Isobutan

Die Ergebnisse der Viskositäts- und Dichtemessungen an Isobutan sind in diesem Abschnitt dokumentiert. Für die untersuchten Isothermen wurden drei verschiedene Schwingdrähte (alle ausgestattet mit einer Hebelvorrichtung zur unteren Fixierung des Drahtes) zur Viskositätsmessung und ein Silizium-Einkristall-Senkkörper in der Dichtemessanlage eingesetzt. Die in der Auswertung verwendeten Vakuumdekremeante Δ_0 und Senkkörpermassen $m_{SG,Vak}$ wurden vor dem Befüllen der Messzelle (298,15 K) bzw. nach dem Ende der jeweiligen Messreihe und erneutem Evakuieren im Vakuum gemessen und sind in Tabelle A.15 aufgelistet.

In den Tabellen A.16 bis A.24 sind den experimentellen Größen Temperatur T , Druck p , Dichte ρ und Viskosität η weitere berechnete Werte hinzugefügt. Die Dichte ρ_{ZGL} wurde mit der Zustandsgleichung von Bucker und Wagner [69] unter Verwendung der experimentellen Werte für die Temperatur T und den Druck p berechnet. Der Druck p_T bei der jeweiligen nominellen Temperatur T der Isothermen wurde anschließend mit ρ_{ZGL} wieder unter Nutzung der Zustandsgleichung von Bucker und Wagner ermittelt. Zur Berechnung der Viskosität η wurde bei der Auswertung der Messdaten die experimentell bestimmte Dichte ρ verwendet. Die Viskositätswerte η_T bei der jeweiligen nominellen Temperatur T der Isothermen wurden unter Verwendung einer Taylor-Reihenentwicklung, beschränkt auf die erste Potenz in der Temperatur, berechnet. Dazu wurden die aus der Gleichung des an die Viskositätsdaten angepassten Doppelpolynoms (s. Abschnitt 4.6.2 und Abbildung 4.25) abgeleiteten Werte für den Temperaturkoeffizienten $(\partial\eta/\partial T)_\rho$ genutzt. Dabei ist noch anzumerken, dass die so erhaltenen Werte für $(\partial\eta/\partial T)_\rho$ bei kleinen Dichten sehr gut mit denen übereinstimmen, die aus den in dieser Arbeit korrigierten Viskositätsdaten von Küchenmeister und Vogel [152] für das Limit von Nulldichte [$(\partial\eta/\partial T)_{\rho=0} = (0,023 \text{ bis } 0,024) \mu\text{Pa s K}^{-1}$] abgeleitet wurden (s. Anhang B). Die Viskositätsdaten der Isotherme 498,15 K sind für Dichten $\rho < 40 \text{ kg m}^{-3}$ bis auf vier Ausnahmen durch große, durch Schwingungsüberlagerungen verursachte Abweichungen von dem an die experimentellen Daten angepassten Polynom (s. Abschnitt A.7) charakterisiert und sind in Tabelle A.24 entsprechend gekennzeichnet.

Tabelle A.15: Isothermen der quasi-simultanen Viskositäts- und Dichtemessungen an Isobutan mit dem gewählten Schwingdraht und den jeweils im Vakuum erhaltenen Werten für die Dekremeante Δ_0 und Gesamtmassen von Senkkörper und Gehänge $m_{SG,Vak}$.

T K	Schwing- draht	$\Delta_0 \cdot 10^5$	$m_{SG,Vak}$ g
298,15	3	0,981	31,84173
348,15	1	1,34	31,84280
373,15	1	1,07	31,84268
405,15	1	1,25	31,84287
410,15	1	0,878	31,84246
423,15	1	1,31	31,84236
448,15	2	1,27	31,84244
473,15	2	1,21	31,84310
498,15	3	1,47	31,84454

Tabelle A.16: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 298,15 K (Draht 3, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{298,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{298,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
298,171	0,31049	0,31046	7,9659	7,9682	7,4213	7,4207
298,175	0,31108	0,31105	7,9835	7,9848	7,4214	7,4207
298,165	0,27731	0,27729	7,0386	7,0391	7,4298	7,4294
298,164	0,27731	0,27730	7,0401	7,0393	7,4283	7,4279
298,164	0,23974	0,23973	6,0112	6,0131	7,4385	7,4381
298,164	0,23974	0,23973	6,0112	6,0131	7,4375	7,4371
298,143	0,20152	0,20153	4,9929	4,9958	7,4448	7,4450
298,146	0,20152	0,20153	4,9929	4,9958	7,4470	7,4471
298,156	0,16339	0,16339	4,0022	4,0048	7,4551	7,4550
298,157	0,16339	0,16339	4,0022	4,0048	7,4542	7,4540
298,158	0,12390	0,12389	2,9992	3,0026	7,4654	7,4652
298,158	0,12390	0,12390	3,0000	3,0028	7,4647	7,4645
298,160	0,084022	0,084019	2,0123	2,0139	7,4730	7,4728
298,162	0,084025	0,084022	2,0131	2,0140	7,4718	7,4715

Tabelle A.17: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 348,15 K (Draht 1, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T	p	$p_{348,15\text{K}}$	ρ	ρ_{ZGL}	η	$\eta_{348,15\text{K}}$
K	MPa	MPa	kg m ⁻³	kg m ⁻³	μPa s	μPa s
348,175	1,1239	1,1237	28,714	28,717	8,8150	8,8143
348,178	1,1239	1,1237	28,712	28,717	8,8142	8,8134
348,153	1,0216	1,0216	25,318	25,316	8,7758	8,7757
348,151	1,0218	1,0218	25,321	25,322	8,7735	8,7735
348,150	0,76049	0,76049	17,626	17,618	8,7104	8,7104
348,166	0,76156	0,76151	17,652	17,646	8,7082	8,7078
348,169	0,69080	0,69075	15,757	15,751	8,6941	8,6936
348,166	0,69146	0,69141	15,772	15,768	8,6964	8,6960
348,153	0,62103	0,62102	13,954	13,948	8,6836	8,6835
348,153	0,62134	0,62133	13,954	13,956	8,6825	8,6824
348,157	0,53158	0,53157	11,726	11,720	8,6722	8,6720
348,158	0,53171	0,53169	11,730	11,723	8,6737	8,6735
348,166	0,45157	0,45154	9,8022	9,7997	8,6659	8,6655
348,166	0,45171	0,45169	9,8052	9,8031	8,6661	8,6657
348,169	0,36974	0,36972	7,9049	7,9012	8,6599	8,6595
348,165	0,37623	0,37621	8,0531	8,0496	8,6555	8,6551
348,126	0,28311	0,28313	5,9573	5,9571	8,6557	8,6562
348,137	0,28315	0,28316	5,9566	5,9577	8,6578	8,6581
348,170	0,19901	0,19900	4,1212	4,1266	8,6590	8,6585
348,166	0,19903	0,19902	4,1212	4,1269	8,6598	8,6594
348,168	0,098213	0,098208	2,0010	2,0028	8,6663	8,6659
348,168	0,098221	0,098216	2,0002	2,0030	8,6669	8,6665
348,144	0,061051	0,061052	1,2368	1,2377	8,6656	8,6657
348,144	0,061046	0,061047	1,2360	1,2376	8,6656	8,6657

Tabelle A.18: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 373,15 K (Draht 1, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{373,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{373,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
373,109	1,8177	1,8181	48,549	48,555	9,8648	9,8659
373,109	1,8183	1,8187	48,560	48,579	9,8663	9,8674
372,991	1,6054	1,6066	40,137	40,153	9,6850	9,6894
373,001	1,6057	1,6069	40,149	40,162	9,6933	9,6974
373,156	1,2879	1,2879	29,734	29,735	9,5110	9,5108
373,169	1,2878	1,2877	29,728	29,730	9,5135	9,5130
373,157	0,92838	0,92835	19,953	19,956	9,3783	9,3781
373,158	0,92837	0,92834	19,952	19,956	9,3741	9,3739
373,164	0,75749	0,75745	15,802	15,810	9,3309	9,3306
373,166	0,75728	0,75724	15,805	15,805	9,3320	9,3316
373,159	0,58588	0,58586	11,902	11,898	9,2985	9,2983
373,159	0,58617	0,58615	11,908	11,904	9,2999	9,2997
373,150	0,49058	0,49058	9,8283	9,8208	9,2879	9,2879
373,149	0,49093	0,49093	9,8329	9,8284	9,2849	9,2849
373,149	0,40205	0,40205	7,9468	7,9457	9,2728	9,2728
373,149	0,40129	0,40129	7,9300	7,9298	9,2744	9,2744
373,151	0,25690	0,25690	4,9762	4,9755	9,2640	9,2640
373,151	0,25692	0,25692	4,9769	4,9759	9,2615	9,2615
373,154	0,15656	0,15655	2,9909	2,9919	9,2556	9,2555
373,156	0,15657	0,15656	2,9924	2,9921	9,2550	9,2549
373,156	0,063643	0,063641	1,2018	1,2018	9,2538	9,2537
373,160	0,063649	0,063647	1,2026	1,2019	9,2511	9,2509

Tabelle A.19: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 405,15 K (Draht 1, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{405,15\text{ K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{405,15\text{ K}}$ $\mu\text{Pa s}$
405,152	3,0939	3,0939	93,694	93,772	12,442	12,442
405,147	3,0928	3,0929	93,686	93,697	12,449	12,449
405,142	3,0936	3,0938	93,754	93,766	12,443	12,443
405,144	3,0398	3,0399	89,917	89,915	12,271	12,271
405,153	3,0396	3,0396	89,894	89,894	12,251	12,250
405,169	3,0394	3,0390	89,852	89,856	12,274	12,274
405,109	2,8800	2,8807	80,091	80,093	11,852	11,853
405,112	2,8800	2,8807	80,091	80,095	11,850	11,851
405,162	2,6854	2,6852	70,133	70,158	11,473	11,472
405,172	2,6854	2,6850	70,122	70,151	11,473	11,472
405,138	2,4146	2,4148	58,801	58,812	11,079	11,079
405,141	2,4128	2,4129	58,726	58,741	11,077	11,077
405,139	2,1651	2,1652	49,944	49,952	10,818	10,819
405,142	2,1651	2,1652	49,944	49,951	10,812	10,812
405,143	1,8253	1,8254	39,553	39,551	10,553	10,554
405,153	1,8246	1,8246	39,532	39,530	10,543	10,542
405,158	1,8242	1,8241	39,517	39,516	10,540	10,540
405,164	1,4595	1,4594	29,860	29,855	10,357	10,356
405,170	1,4593	1,4592	29,853	29,851	10,333	10,333
405,175	1,4592	1,4591	29,849	29,846	10,352	10,351
405,179	1,0330	1,0329	19,945	19,946	10,182	10,181
405,175	1,0330	1,0329	19,944	19,946	10,173	10,172
405,111	0,93264	0,93275	17,789	17,789	10,133	10,134
405,136	0,93193	0,93197	17,773	17,773	10,146	10,146
405,138	0,93203	0,93207	17,777	17,775	10,139	10,139
405,138	0,85252	0,85255	16,106	16,103	10,102	10,102
405,139	0,85269	0,85271	16,107	16,107	10,121	10,121
405,144	0,85334	0,85335	16,122	16,120	10,131	10,131
405,173	0,73720	0,73715	13,737	13,737	10,090	10,090
405,173	0,73738	0,73733	13,743	13,741	10,100	10,099
405,093	0,64754	0,64765	11,954	11,947	10,054	10,056
405,096	0,64768	0,64777	11,956	11,950	10,050	10,051
405,154	0,54571	0,54571	9,9567	9,9537	10,055	10,055
405,162	0,54589	0,54587	9,9613	9,9568	10,041	10,040

Fortsetzung 1 von Tabelle A.19: Isobutan bei 405,15 K.

T K	p MPa	$p_{405,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{405,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
405,162	0,54609	0,54607	9,9651	9,9607	10,034	10,034
405,164	0,43960	0,43959	7,9302	7,9271	10,028	10,028
405,160	0,44235	0,44234	7,9813	7,9790	10,035	10,035
405,160	0,30414	0,30414	5,4101	5,4076	10,019	10,019
405,164	0,30551	0,30549	5,4368	5,4325	10,011	10,010
405,175	0,22531	0,22530	3,9757	3,9739	10,001	10,001
405,178	0,22532	0,22530	3,9757	3,9740	9,9872	9,9865
405,182	0,22534	0,22532	3,9780	3,9743	9,9947	9,9940
405,136	0,11575	0,11575	2,0209	2,0197	9,9901	9,9904
405,138	0,11576	0,11576	2,0194	2,0198	10,019	10,020
405,139	0,11577	0,11578	2,0202	2,0201	10,009	10,009
405,131	0,061118	0,061121	1,0619	1,0608	9,9644 ^a	9,9648 ^a
405,137	0,061123	0,061125	1,0603	1,0609	10,005	10,006
405,210	0,061200	0,061191	1,0626	1,0620	10,004	10,003

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.20: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 410,15 K (Draht 1, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T	p	$p_{410,15\text{K}}$	ρ	ρ_{ZGL}	η	$\eta_{410,15\text{K}}$
K	MPa	MPa	kg m ⁻³	kg m ⁻³	μPa s	μPa s
410,168	30,138	30,138	496,70	496,86	100,79	100,78
410,166	30,141	30,142	496,71	496,87	100,57	100,57
410,153	30,164	30,170	496,77	496,93	100,74	100,74
410,126	23,443	23,458	479,97	480,01	90,078	90,079
410,127	23,446	23,461	479,99	480,02	90,263	90,264
410,132	23,459	23,472	480,01	480,05	90,269	90,269
410,135	17,398	17,408	460,28	460,18	79,800	79,800
410,137	17,398	17,408	460,28	460,18	79,732	79,732
410,143	17,399	17,407	460,28	460,17	79,809	79,809
410,145	12,816	12,822	439,89	439,69	70,557	70,557
410,167	9,6971	9,6974	420,49	420,21	62,962	62,961
410,173	9,6989	9,6978	420,49	420,21	63,070	63,069
410,180	9,6997	9,6969	420,48	420,20	62,949	62,948
410,151	7,5667	7,5701	401,73	401,41	56,700	56,700
410,142	7,5668	7,5720	401,75	401,43	56,690	56,690
410,159	5,9521	5,9537	380,46	380,08	50,451	50,450
410,147	5,9503	5,9539	380,46	380,08	50,381	50,381
410,137	5,9514	5,9568	380,47	380,13	50,413	50,413
410,149	5,0025	5,0053	360,73	360,26	45,284	45,284
410,151	5,0038	5,0063	360,77	360,29	45,321	45,321
410,150	4,4252	4,4275	341,05	340,43	40,898	40,898
410,163	4,4269	4,4275	341,04	340,43	40,912	40,911
410,168	4,0940	4,0940	320,95	320,31	36,979	36,978
410,167	4,0939	4,0940	320,94	320,30	36,923	36,922
410,150	3,9219	3,9236	301,25	300,81	33,383	33,383
410,142	3,9212	3,9236	301,27	300,82	33,428	33,428
410,139	3,9211	3,9238	301,29	300,84	33,406	33,406
410,176	3,8425	3,8419	281,67	281,77	30,310	30,309
410,178	3,8430	3,8422	281,68	281,89	30,334	30,334
410,152	3,7959	3,7970	254,93	256,81	26,702 ^a	26,702 ^a
410,157	3,7963	3,7971	254,97	256,91	26,749 ^a	26,749 ^a
410,159	3,7965	3,7971	255,00	256,90	26,727 ^a	26,727 ^a
410,162	3,7831	3,7835	235,72	240,59	24,413 ^a	24,413 ^a
410,172	3,7835	3,7833	235,75	240,29	24,400 ^a	24,400 ^a
410,170	3,7835	3,7833	235,74	240,41	24,358 ^a	24,358 ^a
410,115	3,7782	3,7817	231,79	237,84	23,945 ^a	23,945 ^a

^a beeinflusst durch das nahe kritische Gebiet

Fortsetzung 1 von Tabelle A.20: Isobutan bei 410,15 K.

<i>T</i> K	<i>p</i> MPa	<i>p</i> _{410,15 K} MPa	<i>ρ</i> kg m ⁻³	<i>ρ</i> _{ZGL} kg m ⁻³	<i>η</i> μPa s	<i>η</i> _{410,15 K} μPa s
410,116	3,7782	3,7816	231,75	237,79	23,934 ^a	23,934 ^a
410,144	3,7764	3,7779	224,05	231,66	23,080 ^a	23,080 ^a
410,149	3,7767	3,7779	224,06	231,70	23,055 ^a	23,055 ^a
410,153	3,7751	3,7760	220,85	228,46	22,672 ^a	22,671 ^a
410,161	3,7756	3,7761	220,86	228,55	22,720 ^a	22,720 ^a
410,163	3,7756	3,7759	220,80	228,32	22,720 ^a	22,719 ^a
410,157	3,7719	3,7726	214,30	222,31	21,963 ^a	21,963 ^a
410,160	3,7721	3,7726	214,33	222,40	21,989 ^a	21,989 ^a
410,162	3,7722	3,7726	214,33	222,32	21,945 ^a	21,945 ^a
410,183	3,7700	3,7691	208,12	216,08	21,277 ^a	21,276 ^a
410,197	3,7709	3,7692	208,14	216,12	21,243 ^a	21,242 ^a
410,207	3,7713	3,7690	208,13	215,84	21,277 ^a	21,276 ^a
410,141	3,7646	3,7661	202,92	210,76	20,731 ^a	20,731 ^a
410,149	3,7650	3,7661	202,97	210,65	20,766 ^a	20,766 ^a
410,144	3,7645	3,7659	202,97	210,41	20,690 ^a	20,690 ^a
410,146	3,7618	3,7631	198,88	205,53	20,281 ^a	20,281 ^a
410,147	3,7619	3,7631	198,90	205,61	20,312 ^a	20,312 ^a
410,142	3,7615	3,7630	198,88	205,41	20,267 ^a	20,267 ^a
410,147	3,7593	3,7605	195,92	201,51	19,977 ^a	19,977 ^a
410,153	3,7598	3,7606	195,94	201,66	20,005 ^a	20,005 ^a
410,171	3,7608	3,7606	195,95	201,69	19,985 ^a	19,984 ^a
410,153	3,7515	3,7522	186,84	190,40	19,125 ^a	19,125 ^a
410,153	3,7515	3,7522	186,86	190,40	19,096 ^a	19,096 ^a
410,157	3,7517	3,7523	186,88	190,43	19,090 ^a	19,090 ^a
410,131	3,7386	3,7404	177,07	179,02	18,157	18,158
410,127	3,7384	3,7405	177,08	179,09	18,156	18,156
410,165	3,7266	3,7267	168,98	169,89	17,434	17,433
410,166	3,7266	3,7267	168,98	169,89	17,449	17,449
410,149	3,7062	3,7070	160,43	160,51	16,745	16,745
410,153	3,7065	3,7071	160,41	160,57	16,753	16,753
410,151	3,6708	3,6715	148,83	148,88	15,870	15,870
410,155	3,6711	3,6716	148,88	148,91	15,868	15,868
410,147	3,6316	3,6323	139,80	139,74	15,220	15,220
410,145	3,6314	3,6322	139,78	139,72	15,224	15,225
410,149	3,4984	3,4990	119,53	119,52	13,949	13,949
410,153	3,4984	3,4989	119,52	119,51	13,951	13,951

^a beeinflusst durch das nahe kritische Gebiet

Fortsetzung 2 von Tabelle A.20: Isobutan bei 410,15 K.

T K	p MPa	$p_{410,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{410,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
410,142	3,2896	3,2902	100,00	100,06	12,888	12,888
410,152	3,2899	3,2903	100,01	100,06	12,903	12,903
410,153	3,2900	3,2904	100,01	100,07	12,889	12,889
410,160	3,1288	3,1290	89,064	89,110	12,381	12,381
410,170	3,1293	3,1292	89,082	89,125	12,372	12,371
410,183	2,9535	2,9532	79,264	79,313	11,963	11,962
410,190	2,9537	2,9533	79,269	79,317	11,964	11,962
410,110	2,7403	2,7411	69,351	69,382	11,597	11,598
410,115	2,7402	2,7410	69,349	69,378	11,590	11,591
410,155	2,4898	2,4900	59,403	59,410	11,255	11,255
410,160	2,4905	2,4906	59,426	59,432	11,247	11,247
410,175	2,2173	2,2172	50,082	50,082	10,966	10,966
410,174	2,2179	2,2178	50,101	50,101	10,970	10,969
410,204	1,8713	1,8711	39,820	39,819	10,692	10,691
410,178	1,8703	1,8703	39,799	39,796	10,691	10,690
410,123	1,4584	1,4586	29,218	29,214	10,463	10,463
410,127	1,4591	1,4593	29,235	29,230	10,462	10,463
410,142	1,0452	1,0453	19,866	19,863	10,299	10,299
410,130	1,0454	1,0455	19,869	19,867	10,306	10,307
410,130	0,95307	0,95317	17,917	17,917	10,266	10,267
410,129	0,95308	0,95319	17,916	17,917	10,262	10,262
410,168	0,84797	0,84797	15,748	15,748	10,244	10,243
410,167	0,84778	0,84778	15,748	15,745	10,245	10,245
410,199	0,73603	0,73597	13,500	13,500	10,229	10,228
410,197	0,73484	0,73478	13,477	13,476	10,225	10,223
410,137	0,64414	0,64420	11,706	11,700	10,187	10,188
410,132	0,64359	0,64366	11,695	11,689	10,209	10,209
410,143	0,47460	0,47463	8,4726	8,4688	10,155	10,155
410,141	0,47451	0,47455	8,4711	8,4673	10,155	10,155
410,118	0,33985	0,33990	5,9869	5,9832	10,150	10,151
410,126	0,34067	0,34070	6,0014	5,9979	10,152	10,153
410,169	0,14663	0,14663	2,5354	2,5333	10,136	10,136
410,171	0,14746	0,14746	2,5492	2,5478	10,127	10,127
410,137	0,077804	0,077810	1,3361	1,3357	10,130	10,130
410,136	0,078308	0,078314	1,3445	1,3444	10,120	10,120

Tabelle A.21: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 423,15 K (Draht 1, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{423,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m $^{-3}$	ρ_{ZGL} kg m $^{-3}$	η μPa s	$\eta_{423,15\text{K}}$ μPa s
423,139	29,950	29,954	484,66	484,85	93,343	93,344
423,137	29,946	29,951	484,65	484,84	93,261	93,261
423,079	28,029	28,055	479,89	480,03	90,531	90,532
423,075	28,029	28,055	479,89	480,03	90,498	90,500
423,142	21,318	21,321	459,80	459,80	79,754	79,755
423,149	21,319	21,320	459,80	459,80	79,876	79,876
423,159	21,322	21,319	459,80	459,79	79,894	79,894
423,137	16,112	16,116	438,87	438,75	70,329	70,329
423,138	16,113	16,116	438,87	438,75	70,318	70,318
423,163	12,770	12,767	420,57	420,39	63,270	63,270
423,163	12,771	12,768	420,57	420,40	63,291	63,291
423,157	12,769	12,767	420,57	420,39	63,286	63,286
423,129	10,067	10,072	400,30	400,10	56,503	56,504
423,135	10,068	10,071	400,29	400,10	56,498	56,499
423,136	10,069	10,071	400,29	400,10	56,481	56,481
423,151	8,2301	8,2299	380,53	380,34	50,694	50,694
423,147	8,2292	8,2297	380,52	380,34	50,707	50,707
423,149	8,2293	8,2295	380,52	380,34	50,687	50,687
423,156	6,9617	6,9608	360,71	360,54	45,609	45,609
423,166	6,9629	6,9605	360,70	360,54	45,631	45,631
423,173	6,9636	6,9601	360,69	360,53	45,646	45,645
423,186	6,0917	6,0870	340,23	340,09	41,009	41,009
423,189	6,0920	6,0869	340,22	340,09	41,028	41,027
423,193	6,0921	6,0865	340,21	340,08	40,994	40,992
423,106	5,5564	5,5614	321,56	321,45	37,268	37,269
423,105	5,5563	5,5615	321,56	321,46	37,263	37,264
423,100	5,5559	5,5616	321,57	321,46	37,251	37,252
423,132	5,1538	5,1556	299,10	299,05	33,280	33,280
423,132	5,1538	5,1555	299,10	299,05	33,279	33,279
423,135	5,1541	5,1556	299,10	299,05	33,278	33,278
423,147	4,9536	4,9538	282,03	282,02	30,570	30,570
423,145	4,9535	4,9539	282,03	282,03	30,567	30,567
423,145	4,9533	4,9537	282,02	282,01	30,572	30,572
423,171	4,7799	4,7782	260,41	260,50	27,482	27,481

Fortsetzung 1 von Tabelle A.21: Isobutan bei 423,15 K.

T K	p MPa	$p_{423,15\text{ K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{423,15\text{ K}}$ $\mu\text{Pa s}$
423,180	4,7806	4,7783	260,42	260,51	27,481	27,480
423,186	4,7810	4,7782	260,42	260,50	27,485	27,484
423,166	4,7148	4,7136	250,02	250,15	26,125	26,124
423,168	4,7150	4,7137	250,03	250,16	26,130	26,129
423,173	4,7154	4,7137	250,04	250,17	26,133	26,132
423,142	4,6505	4,6511	238,48	238,63	24,701	24,702
423,130	4,6497	4,6510	238,48	238,63	24,702	24,702
423,142	4,6004	4,6009	228,23	228,40	23,503	23,503
423,143	4,6005	4,6009	228,22	228,40	23,500	23,500
423,189	4,5618	4,5594	219,24	219,45	22,507	22,506
423,190	4,5619	4,5595	219,25	219,46	22,506	22,505
423,117	4,5148	4,5168	209,82	210,00	21,512	21,512
423,113	4,5146	4,5167	209,84	210,00	21,516	21,517
423,157	4,4728	4,4725	200,18	200,27	20,550	20,550
423,154	4,4727	4,4725	200,17	200,27	20,549	20,549
423,138	4,4228	4,4234	189,93	189,93	19,577	19,578
423,137	4,4228	4,4235	189,94	189,94	19,577	19,577
423,144	4,3690	4,3693	179,35	179,34	18,636	18,636
423,155	4,3696	4,3694	179,37	179,36	18,642	18,642
423,142	4,2532	4,2536	160,15	160,09	17,069	17,069
423,138	4,2531	4,2536	160,15	160,09	17,068	17,069
423,177	4,1000	4,0990	140,45	140,41	15,649	15,648
423,175	4,1001	4,0992	140,47	140,43	15,648	15,647
423,150	3,8692	3,8692	119,10	119,09	14,313	14,313
423,145	3,8691	3,8693	119,09	119,09	14,316	14,316
423,152	3,5528	3,5527	97,987	98,024	13,190	13,190
423,162	3,5530	3,5528	97,986	98,024	13,187	13,187
423,184	3,3903	3,3896	89,311	89,341	12,783	12,782
423,184	3,3901	3,3895	89,302	89,333	12,782	12,781
423,167	3,1694	3,1691	79,095	79,129	12,337	12,337
423,166	3,1697	3,1694	79,109	79,143	12,341	12,340
423,123	2,9275	2,9278	69,412	69,433	11,959	11,960
423,121	2,9277	2,9281	69,425	69,441	11,960	11,961
423,140	2,6195	2,6196	58,664	58,669	11,582	11,582

Fortsetzung 2 von Tabelle A.21: Isobutan bei 423,15 K.

T K	p MPa	$p_{423,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m $^{-3}$	ρ_{ZGL} kg m $^{-3}$	η μPa s	$\eta_{423,15\text{K}}$ μPa s
423,135	2,6195	2,6197	58,666	58,673	11,582	11,582
423,165	2,3045	2,3044	49,043	49,043	11,286	11,285
423,163	2,3043	2,3042	49,038	49,038	11,284	11,284
423,156	1,9570	1,9569	39,637	39,633	11,028	11,028
423,149	1,9577	1,9577	39,656	39,653	11,031	11,031
423,158	1,7686	1,7686	34,955	34,950	10,914	10,914
423,151	1,7689	1,7689	34,960	34,958	10,916	10,916
423,149	1,7690	1,7690	34,964	34,960	10,916	10,916
423,144	1,5232	1,5232	29,216	29,213	10,789	10,789
423,137	1,5231	1,5232	29,216	29,213	10,791	10,791
423,176	1,3146	1,3145	24,616	24,616	10,699	10,698
423,185	1,3147	1,3145	24,618	24,617	10,702	10,701
423,206	1,0703	1,0701	19,518	19,519	10,611	10,610
423,215	1,0702	1,0700	19,517	19,518	10,612	10,611
423,124	0,96324	0,96332	17,378	17,380	10,577	10,578
423,119	0,96375	0,96383	17,389	17,390	10,576	10,577
423,130	0,87053	0,87058	15,574	15,561	10,547	10,547
423,128	0,87131	0,87136	15,574	15,576	10,548	10,549
423,120	0,75882	0,75888	13,410	13,417	10,523	10,524
423,124	0,75885	0,75891	13,415	13,417	10,522	10,522
423,125	0,67893	0,67897	11,913	11,912	10,503	10,503
423,123	0,67907	0,67912	11,916	11,915	10,503	10,503
423,142	0,58071	0,58073	10,096	10,095	10,483	10,484
423,150	0,58068	0,58068	10,094	10,094	10,483	10,483
423,180	0,45638	0,45634	7,8448	7,8425	10,463	10,462
423,189	0,45542	0,45537	7,8265	7,8252	10,461	10,460
423,150	0,35337	0,35337	6,0163	6,0170	10,438	10,438
423,144	0,35486	0,35486	6,0415	6,0433	10,441	10,441
423,169	0,23524	0,23523	3,9636	3,9642	10,426	10,425
423,170	0,23532	0,23530	3,9659	3,9654	10,425	10,424
423,188	0,12028	0,12027	2,0077	2,0070	10,408	10,407
423,188	0,12028	0,12027	2,0069	2,0070	10,409	10,408
423,138	0,059679	0,059681	0,99085	0,99084	10,398	10,399
423,152	0,059692	0,059692	0,99161	0,99103	10,393 ^a	10,392 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.22: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 448,15 K (Draht 2, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{448,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{448,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
448,153	29,956	29,955	462,29	462,48	81,724	81,724
448,145	29,956	29,958	462,29	462,49	81,886	81,886
448,148	29,962	29,963	462,30	462,50	81,746	81,746
448,135	28,940	28,945	459,37	459,54	80,496	80,496
448,143	28,943	28,945	459,37	459,54	80,331	80,331
448,152	28,946	28,946	459,37	459,54	80,326	80,326
448,102	23,082	23,095	439,78	439,82	71,502	71,503
448,094	23,087	23,102	439,81	439,85	71,547	71,549
448,092	23,093	23,109	439,83	439,87	71,492	71,494
448,139	18,611	18,614	420,11	420,06	63,851	63,851
448,140	18,614	18,616	420,12	420,07	63,886	63,886
448,139	18,615	18,617	420,12	420,08	63,850	63,850
448,135	15,185	15,188	400,08	400,01	57,135	57,135
448,133	15,185	15,188	400,08	400,01	57,082	57,083
448,135	15,185	15,188	400,08	400,01	57,138	57,138
448,151	12,633	12,632	379,89	379,86	51,244	51,244
448,162	12,634	12,632	379,89	379,85	51,259	51,259
448,145	10,759	10,760	359,68	359,71	46,100	46,100
448,139	10,759	10,761	359,70	359,73	46,116	46,116
448,123	9,4399	9,4436	340,29	340,37	41,748	41,749
448,131	9,4406	9,4432	340,29	340,36	41,706	41,707
448,136	9,4421	9,4440	340,30	340,38	41,711	41,711
448,127	8,4440	8,4467	320,25	320,35	37,682	37,683
448,132	8,4443	8,4464	320,24	320,34	37,754	37,755
448,140	8,4450	8,4462	320,24	320,34	37,763	37,763
448,173	7,7314	7,7290	300,70	300,75	34,277	34,276
448,168	7,7310	7,7292	300,70	300,76	34,219	34,218
448,166	7,7312	7,7295	300,72	300,77	34,265	34,265
448,173	7,1790	7,1769	280,72	280,65	31,078	31,077
448,179	7,1799	7,1773	280,73	280,67	31,087	31,086
448,178	6,7437	6,7415	260,32	260,11	28,208	28,207
448,174	6,7436	6,7417	260,33	260,12	28,195	28,194
448,154	6,3988	6,3985	240,49	240,18	25,666	25,666
448,156	6,3990	6,3986	240,50	240,19	25,681	25,681

Fortsetzung 1 von Tabelle A.22: Isobutan bei 448,15 K.

T K	p MPa	$p_{448,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{448,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
448,149	6,3986	6,3986	240,49	240,19	25,672	25,672
448,165	6,2461	6,2451	230,47	230,15	24,505	24,505
448,157	6,2458	6,2453	230,49	230,17	24,499	24,499
448,117	6,1047	6,1068	220,92	220,60	23,433	23,434
448,124	6,1054	6,1070	220,94	220,61	23,433	23,434
448,172	5,9637	5,9624	210,50	210,21	22,348	22,347
448,173	5,9638	5,9624	210,51	210,21	22,329	22,328
448,132	5,8300	5,8310	200,77	200,53	21,377	21,378
448,139	5,8304	5,8310	200,77	200,53	21,386	21,386
448,144	5,6914	5,6917	190,39	190,20	20,398	20,398
448,140	5,6913	5,6918	190,41	190,21	20,392	20,392
448,149	5,5516	5,5517	180,07	179,92	19,487	19,487
448,144	5,5515	5,5518	180,08	179,93	19,472	19,472
448,170	5,2679	5,2671	160,05	159,97	17,861	17,860
448,176	5,2682	5,2671	160,05	159,98	17,857	17,856
448,182	4,9488	4,9477	139,90	139,85	16,406	16,405
448,167	4,9487	4,9482	139,91	139,87	16,413	16,412
448,113	4,5702	4,5712	119,47	119,46	15,120	15,121
448,123	4,5708	4,5715	119,49	119,48	15,123	15,124
448,172	4,1373	4,1368	99,823	99,802	14,041	14,040
448,171	4,1375	4,1370	99,830	99,811	14,049	14,048
448,152	3,8798	3,8797	89,740	89,721	13,554	13,554
448,152	3,8797	3,8797	89,742	89,720	13,550	13,550
448,163	3,5160	3,5158	77,019	76,996	12,988	12,988
448,171	3,5161	3,5157	77,013	76,994	12,988	12,987
448,166	3,5067	3,5065	76,710	76,691	12,978	12,978
448,166	3,5064	3,5062	76,703	76,682	12,978	12,978
448,135	3,2458	3,2460	68,540	68,520	12,645	12,645
448,136	3,2459	3,2461	68,541	68,524	12,647	12,647
448,159	2,9144	2,9143	59,028	59,009	12,296	12,296
448,168	2,9147	2,9145	59,034	59,016	12,299	12,299
448,157	2,5406	2,5405	49,292	49,281	11,976	11,976
448,160	2,5404	2,5403	49,285	49,277	11,977	11,977
448,114	2,1128	2,1130	39,195	39,200	11,681	11,682

Fortsetzung 2 von Tabelle A.22: Isobutan bei 448,15 K.

T K	p MPa	$p_{448,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{448,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
448,126	2,1126	2,1128	39,199	39,194	11,682	11,683
448,149	2,1136	2,1136	39,218	39,213	11,680	11,680
448,135	1,9287	1,9288	35,146	35,145	11,574	11,574
448,133	1,9283	1,9284	35,135	35,136	11,574	11,574
448,126	1,6801	1,6802	29,916	29,913	11,449	11,450
448,129	1,6802	1,6803	29,918	29,915	11,447	11,448
448,157	1,4422	1,4422	25,137	25,137	11,344	11,344
448,165	1,4422	1,4422	25,135	25,137	11,342	11,342
448,186	1,1596	1,1595	19,732	19,731	11,235	11,234
448,182	1,1591	1,1590	19,719	19,723	11,240	11,239
448,093	0,96811	0,96826	16,222	16,223	11,168	11,169
448,132	0,97002	0,97006	16,255	16,256	11,170	11,170
448,132	0,97031	0,97035	16,259	16,261	11,171	11,171
448,150	0,83564	0,83564	13,853	13,855	11,137	11,137
448,150	0,83634	0,83634	13,866	13,868	11,133	11,133
448,177	0,68706	0,68701	11,254	11,261	11,097	11,096
448,176	0,68739	0,68735	11,259	11,267	11,098	11,097
448,175	0,60097	0,60094	9,7844	9,7864	11,077	11,076
448,173	0,60117	0,60114	9,7890	9,7897	11,077	11,076
448,179	0,51768	0,51764	8,3767	8,3777	11,060	11,059
448,173	0,51771	0,51768	8,3774	8,3783	11,057	11,056
448,113	0,36633	0,36636	5,8678	5,8640	11,025	11,026
448,126	0,36720	0,36722	5,8807	5,8781	11,022	11,023
448,137	0,26601	0,26602	4,2282	4,2273	11,008	11,008
448,125	0,26602	0,26603	4,2259	4,2276	11,008	11,009
448,149	0,12754	0,12754	2,0068	2,0071	10,977	10,977
448,143	0,12752	0,12752	2,0068	2,0067	10,980	10,980
448,159	0,064420	0,064419	1,0093	1,0093	10,966 ^a	10,966 ^a
448,176	0,064421	0,064417	1,0078	1,0093	10,966 ^a	10,965 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.23: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 473,15 K (Draht 2, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{473,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{473,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
473,177	30,205	30,198	440,80	440,98	72,532	72,531
473,185	30,208	30,199	440,80	440,99	72,598	72,597
473,149	24,602	24,603	420,26	420,33	64,566	64,566
473,149	24,603	24,603	420,26	420,33	64,694	64,694
473,145	24,604	24,605	420,27	420,34	64,488	64,488
473,155	20,409	20,408	400,22	400,23	57,841	57,841
473,154	20,411	20,410	400,23	400,24	57,828	57,828
473,135	17,150	17,152	379,86	379,89	51,892	51,892
473,142	17,152	17,153	379,86	379,89	51,905	51,905
473,135	14,807	14,810	360,76	360,82	46,984	46,984
473,129	14,808	14,812	360,78	360,84	47,057	47,057
473,130	14,809	14,812	360,78	360,84	46,950	46,950
473,182	12,856	12,852	339,84	339,96	42,303	42,302
473,178	12,856	12,853	339,85	339,96	42,315	42,314
473,173	11,441	11,439	320,05	320,18	38,297	38,297
473,179	11,442	11,439	320,06	320,19	38,275	38,274
473,133	10,317	10,319	299,81	299,91	34,796	34,796
473,131	10,317	10,319	299,82	299,92	34,739	34,739
473,126	10,317	10,320	299,84	299,93	34,790	34,790
473,154	9,4673	9,4669	280,36	280,34	31,749	31,749
473,156	9,4680	9,4674	280,37	280,35	31,740	31,740
473,178	8,7351	8,7329	259,60	259,47	28,766	28,765
473,171	8,7343	8,7326	259,59	259,46	28,799	28,799
473,169	8,7344	8,7328	259,59	259,47	28,796	28,796
473,186	8,1588	8,1562	240,09	239,90	26,322	26,321
473,193	8,1587	8,1557	240,07	239,88	26,301	26,300
473,175	7,8928	7,8911	230,13	229,91	25,172	25,171
473,163	7,8922	7,8913	230,13	229,92	25,161	25,161
473,128	7,6458	7,6472	220,42	220,21	24,118	24,119
473,130	7,6468	7,6480	220,46	220,24	24,118	24,118
473,152	7,4015	7,4014	210,19	209,99	23,028	23,028
473,161	7,4017	7,4010	210,17	209,97	23,015	23,015
473,162	7,1687	7,1681	200,14	199,96	22,045	22,045
473,160	7,1688	7,1683	200,14	199,97	22,021	22,021

Fortsetzung 1 von Tabelle A.23: Isobutan bei 473,15 K.

T K	p MPa	$p_{473,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{473,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
473,159	6,9416	6,9411	190,14	190,00	21,102	21,102
473,163	6,9418	6,9412	190,14	190,00	21,099	21,099
473,161	6,7145	6,7140	180,06	179,94	20,213	20,213
473,160	6,7146	6,7141	180,05	179,94	20,206	20,206
473,161	6,4889	6,4884	170,05	169,96	19,371	19,371
473,180	6,4891	6,4878	170,03	169,94	19,373	19,372
473,165	6,2539	6,2533	159,78	159,70	18,565	18,565
473,165	6,2540	6,2535	159,79	159,71	18,562	18,562
473,145	5,7759	5,7761	139,79	139,73	17,130	17,130
473,151	5,7760	5,7760	139,79	139,72	17,128	17,128
473,142	5,2632	5,2634	120,07	120,01	15,875	15,875
473,150	5,2633	5,2633	120,06	120,00	15,877	15,877
473,167	4,4731	4,4728	93,541	93,483	14,438	14,438
473,155	4,4731	4,4731	93,549	93,491	14,416	14,416
473,143	4,4744	4,4745	93,597	93,536	14,425	14,425
473,163	4,3596	4,3594	90,101	90,043	14,258	14,258
473,169	4,3597	4,3593	90,100	90,041	14,257	14,256
473,156	4,0077	4,0076	79,943	79,892	13,790	13,790
473,139	4,0075	4,0077	79,944	79,894	13,790	13,790
473,158	3,6260	3,6259	69,738	69,694	13,359	13,359
473,158	3,6280	3,6279	69,789	69,746	13,354	13,354
473,126	3,1712	3,1715	58,554	58,525	12,933	12,934
473,132	3,1719	3,1721	58,566	58,540	12,932	12,932
473,158	2,7891	2,7890	49,852	49,834	12,634	12,634
473,174	2,7898	2,7896	49,865	49,848	12,636	12,635
473,171	2,3335	2,3333	40,226	40,214	12,335	12,334
473,174	2,3366	2,3364	40,289	40,277	12,337	12,336
473,132	2,0625	2,0626	34,826	34,832	12,185	12,185
473,142	2,0619	2,0620	34,811	34,819	12,188	12,188
473,175	1,7861	1,7860	29,576	29,562	12,050	12,049
473,177	1,7863	1,7861	29,576	29,564	12,054	12,053
473,167	1,5299	1,5298	24,855	24,873	11,945	11,945
473,180	1,5297	1,5296	24,856	24,868	11,935	11,934
473,191	1,5291	1,5290	24,855	24,857	11,941	11,940

Fortsetzung 2 von Tabelle A.23: Isobutan bei 473,15 K.

T K	p MPa	$p_{473,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{473,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
473,199	1,2307	1,2305	19,602	19,607	11,829	11,828
473,212	1,2314	1,2312	19,612	19,618	11,834	11,833
473,173	1,1422	1,1422	18,086	18,093	11,807	11,806
473,168	1,1423	1,1423	18,087	18,095	11,800	11,800
473,133	0,94669	0,94673	14,803	14,810	11,745	11,745
473,128	0,94702	0,94707	14,808	14,815	11,743	11,744
473,157	0,90336	0,90335	14,083	14,092	11,730	11,730
473,150	0,90307	0,90307	14,078	14,087	11,731	11,731
473,165	0,77238	0,77235	11,943	11,949	11,691	11,691
473,151	0,77215	0,77215	11,943	11,946	11,693	11,693
473,121	0,66647	0,66651	10,236	10,244	11,670	11,671
473,128	0,66667	0,66670	10,240	10,248	11,673	11,674
473,138	0,50806	0,50808	7,7331	7,7341	11,634	11,634
473,133	0,50753	0,50755	7,7240	7,7258	11,630	11,630
473,152	0,40691	0,40690	6,1559	6,1564	11,607	11,607
473,154	0,40712	0,40712	6,1582	6,1597	11,606	11,606
473,174	0,26784	0,26783	4,0183	4,0189	11,579	11,578
473,171	0,26791	0,26790	4,0176	4,0199	11,580	11,580
473,143	0,13590	0,13590	2,0172	2,0237	11,559	11,559
473,128	0,13592	0,13592	2,0180	2,0239	11,558	11,559
473,175	0,067964	0,067960	1,0018	1,0080	11,545	11,544
473,177	0,067974	0,067970	1,0034	1,0081	11,539 ^a	11,538 ^a

^a beeinflusst durch Gleiteffekt

Tabelle A.24: Experimentelle $\eta \rho p T$ -Daten für Isobutan bei 498,15 K (Draht 3, Silizium-Einkristall-Senkkörper).

T K	p MPa	$p_{498,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{498,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
498,173	30,274	30,268	419,11	419,34	64,508	64,508
498,172	30,274	30,269	419,11	419,35	64,548	64,548
498,169	30,271	30,267	419,11	419,34	64,559	64,559
498,175	25,606	25,601	400,01	400,17	57,942	57,942
498,176	25,605	25,600	400,01	400,16	57,991	57,991
498,175	25,606	25,601	400,01	400,17	57,934	57,934
498,161	21,715	21,713	379,82	379,94	52,048	52,048
498,169	21,717	21,714	379,83	379,94	52,088	52,088
498,170	21,717	21,713	379,82	379,94	52,082	52,082
498,156	18,700	18,699	359,81	359,93	46,874	46,874
498,159	16,305	16,304	339,52	339,65	42,346	42,346
498,161	16,305	16,304	339,52	339,65	42,366	42,366
498,146	14,481	14,481	319,97	320,10	38,589	38,589
498,147	14,481	14,482	319,97	320,10	38,648	38,648
498,148	14,482	14,482	319,98	320,10	38,618	38,618
498,146	12,971	12,971	299,68	299,78	35,042	35,042
498,146	12,971	12,971	299,67	299,77	34,979	34,979
498,146	12,971	12,971	299,68	299,78	35,011	35,011
498,144	11,783	11,783	279,99	280,01	32,002	32,002
498,141	11,783	11,784	279,99	280,02	31,960	31,960
498,145	10,772	10,772	259,74	259,70	29,172	29,172
498,149	10,769	10,769	259,68	259,65	29,147	29,147
498,133	9,9493	9,9505	240,43	240,35	26,770	26,770
498,133	9,9495	9,9507	240,42	240,36	26,768	26,768
498,143	9,5524	9,5529	230,10	230,00	25,641	25,641
498,144	9,5520	9,5524	230,09	229,99	25,599	25,599
498,143	9,5515	9,5520	230,09	229,98	25,568	25,568
498,144	9,5513	9,5517	230,07	229,97	25,574	25,574
498,139	9,1919	9,1925	220,17	220,07	24,524	24,524
498,140	9,1913	9,1919	220,16	220,06	24,545	24,545
498,138	8,8364	8,8371	209,90	209,81	23,491	23,491
498,139	8,8371	8,8377	209,92	209,83	23,484	23,484
498,139	8,5132	8,5138	200,19	200,12	22,526	22,526
498,141	8,5144	8,5148	200,23	200,15	22,525	22,525

Fortsetzung 1 von Tabelle A.24: Isobutan bei 498,15 K.

T K	p MPa	$p_{498,15\text{K}}$ MPa	ρ kg m^{-3}	ρ_{ZGL} kg m^{-3}	η $\mu\text{Pa s}$	$\eta_{498,15\text{K}}$ $\mu\text{Pa s}$
498,172	8,1771	8,1760	189,73	189,69	21,510	21,510
498,169	8,1757	8,1747	189,68	189,65	21,506	21,506
498,151	8,1689	8,1689	189,52	189,47	21,543	21,543
498,152	8,1688	8,1687	189,51	189,47	21,568	21,568
498,145	7,8698	7,8701	180,11	180,07	20,707	20,707
498,142	7,8703	7,8707	180,13	180,09	20,702	20,702
498,129	7,5588	7,5597	170,22	170,20	19,877	19,877
498,130	7,5588	7,5596	170,22	170,20	19,881	19,881
498,155	7,2415	7,2413	160,08	160,07	19,102	19,102
498,157	7,2416	7,2413	160,08	160,07	19,090	19,090
498,161	6,5998	6,5995	139,97	139,96	17,686	17,686
498,164	6,5998	6,5993	139,97	139,96	17,683	17,683
498,143	5,9183	5,9185	119,66	119,65	16,452	16,453
498,146	5,9190	5,9191	119,68	119,66	16,426	16,426
498,146	5,9192	5,9193	119,69	119,67	16,412	16,412
498,187	5,0933	5,0925	97,002	96,987	15,277	15,276
498,189	5,0935	5,0927	97,006	96,992	15,293	15,292
498,166	4,8115	4,8113	89,817	89,807	14,924	14,924
498,166	4,8111	4,8108	89,803	89,795	14,904	14,904
498,172	4,4114	4,4111	80,059	80,053	14,476	14,475
498,151	4,4076	4,4076	79,979	79,971	14,412	14,412
498,150	4,4080	4,4080	79,983	79,980	14,419	14,419
498,153	3,9113	3,9112	68,598	68,599	13,976	13,976
498,153	3,9113	3,9113	68,599	68,600	13,964	13,964
498,152	3,4901	3,4901	59,526	59,534	13,578	13,578
498,153	3,4901	3,4901	59,526	59,534	13,565	13,565
498,156	3,0215	3,0214	50,006	50,025	13,246	13,246
498,157	3,0211	3,0211	50,003	50,018	13,284	13,284
498,157	3,0238	3,0238	50,056	50,071	13,282	13,282
498,134	2,4622	2,4623	39,386	39,403	13,025 ^a	13,025 ^a
498,139	2,4626	2,4627	39,395	39,410	13,125 ^a	13,125 ^a
498,138	2,4629	2,4629	39,398	39,416	13,238 ^a	13,238 ^a
498,153	1,9504	1,9504	30,277	30,298	12,690	12,690
498,152	1,9504	1,9504	30,278	30,299	12,668	12,668

^a beeinflusst durch Schwingungsüberlagerungen

Fortsetzung 2 von Tabelle A.24: Isobutan bei 498,15 K.

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>p</i> _{498,15 K}	<i>ρ</i>	<i>ρ</i> _{ZGL}	<i>η</i>	<i>η</i> _{498,15 K}
K	MPa	MPa	kg m ⁻³	kg m ⁻³	μPa s	μPa s
498,140	1,5756	1,5756	23,954	23,971	12,443 ^a	12,443 ^a
498,140	1,5753	1,5753	23,947	23,965	12,427 ^a	12,427 ^a
498,139	1,5765	1,5765	23,967	23,985	12,427 ^a	12,427 ^a
498,152	1,3286	1,3286	19,929	19,943	12,338 ^a	12,338 ^a
498,153	1,3287	1,3286	19,929	19,944	12,334 ^a	12,334 ^a
498,146	1,2026	1,2026	17,913	17,931	12,307 ^a	12,307 ^a
498,146	1,2020	1,2020	17,906	17,921	12,314 ^a	12,314 ^a
498,134	1,0777	1,0777	15,949	15,963	12,281 ^a	12,281 ^a
498,134	1,0767	1,0767	15,931	15,947	12,285 ^a	12,285 ^a
498,133	1,0760	1,0760	15,922	15,937	12,285 ^a	12,285 ^a
498,130	0,94993	0,94997	13,964	13,978	12,242 ^a	12,242 ^a
498,130	0,94978	0,94982	13,963	13,975	12,242 ^a	12,242 ^a
498,130	0,95004	0,95008	13,969	13,979	12,243 ^a	12,243 ^a
498,159	0,81682	0,81681	11,925	11,936	12,191 ^a	12,191 ^a
498,162	0,81715	0,81713	11,931	11,941	12,191 ^a	12,191 ^a
498,154	0,69883	0,69882	10,139	10,150	12,249	12,249
498,154	0,69910	0,69909	10,142	10,155	12,195 ^a	12,195 ^a
498,152	0,69917	0,69916	10,144	10,156	12,195 ^a	12,195 ^a
498,138	0,53749	0,53750	7,7328	7,7440	12,151 ^a	12,151 ^a
498,137	0,53764	0,53766	7,7374	7,7463	12,143 ^a	12,143 ^a
498,134	0,53777	0,53779	7,7420	7,7483	12,139 ^a	12,139 ^a
498,148	0,33445	0,33445	4,7647	4,7702	12,070 ^a	12,070 ^a
498,147	0,33445	0,33445	4,7670	4,7702	12,098 ^a	12,098 ^a
498,147	0,33452	0,33453	4,7670	4,7713	12,116 ^a	12,116 ^a
498,147	0,21183	0,21183	2,9991	3,0031	12,061 ^a	12,061 ^a
498,148	0,21179	0,21179	2,9999	3,0026	12,076 ^a	12,076 ^a
498,149	0,21180	0,21180	2,9983	3,0028	12,138	12,138
498,163	0,14138	0,14138	1,9955	1,9975	12,431 ^a	12,431 ^a
498,163	0,14138	0,14138	1,9955	1,9975	12,420 ^a	12,420 ^a
498,160	0,071114	0,071113	1,0011	1,0013	12,113	12,113
498,160	0,071121	0,071119	1,0018	1,0014	12,380 ^a	12,380 ^a
498,160	0,071118	0,071117	1,0003	1,0014	12,083 ^b	12,083 ^b

^a beeinflusst durch Schwingungsüberlagerungen

^b beeinflusst durch Gleiteffekt

A.5 Abbildungen zu den Viskositätsmessungen an Helium

Die Diagramme in den Abbildungen A.1 bis A.3 illustrieren die experimentellen Viskositätsdaten einschließlich der Abweichungen von einem Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5) für die nicht in Abschnitt 4.3.3 diskutierten Messreihen, die bei 293,15 K mit den Schwingdrähten 1n, 2 und 3 in den Schwingdrahtviskosimetern gemessen wurden. Die durch den Gleiteffekt beeinflussten Daten sind besonders gekennzeichnet und wurden nicht bei der Anpassung der Ausgleichsfunktion berücksichtigt. Das jeweilige kleine Diagramm in den Abbildungen zeigt, dass die Abweichungen der in den Ausgleich mit dem Polynom 2. Grades eingeschlossenen Daten nicht $\pm 0,05\%$ übersteigen.

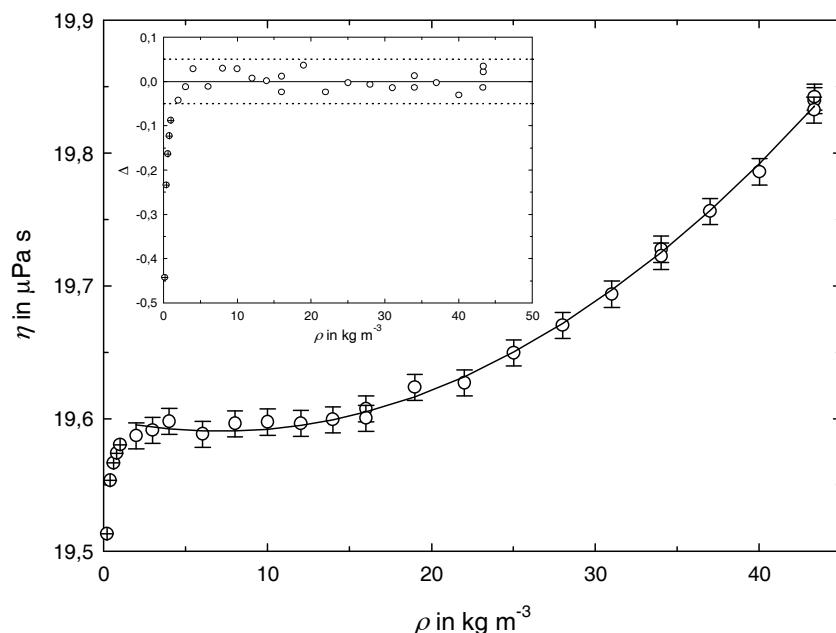


Abbildung A.1: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Helium bei 293,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). ○, Messpunkte Draht 1n (Tabelle A.1); ⊕, vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, Polynom 2. Grades. Fehlerbalken: $\pm 0,05\%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

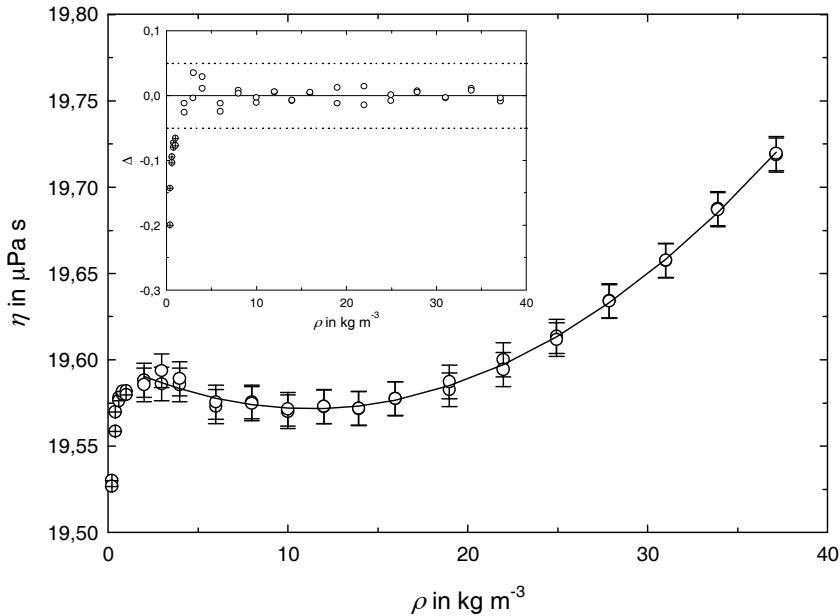


Abbildung A.2: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Helium bei 293,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). \circ , Messpunkte Draht 2 (Tabelle A.3); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, Polynom 2. Grades. Fehlerbalken: $\pm 0,05\%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

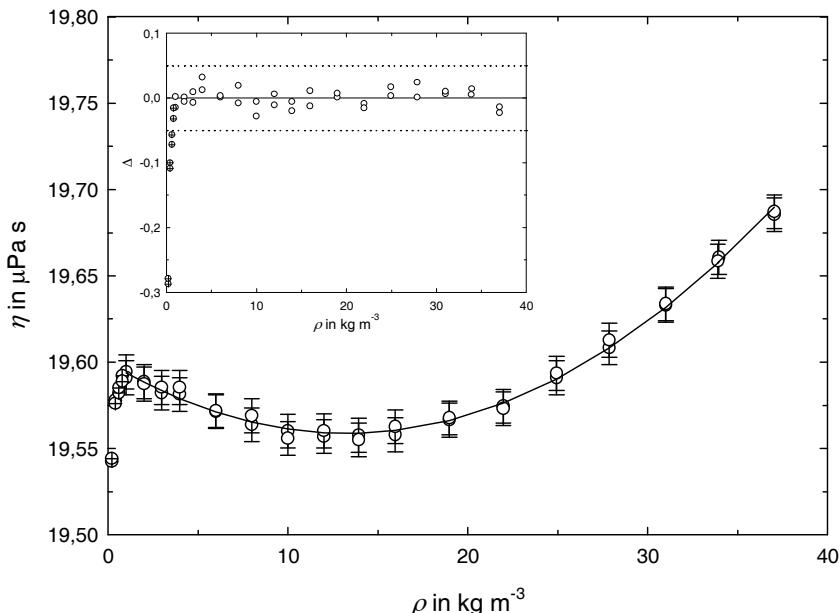


Abbildung A.3: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Helium bei 293,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). \circ , Messpunkte Draht 3 (Tabelle A.4); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, Polynom 2. Grades. Fehlerbalken: $\pm 0,05\%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

A.6 Abbildungen zu den Viskositätsmessungen an n-Butan

Die Ergebnisse der Auswertung für die Viskositätsdaten der vier nicht in Abschnitt 4.5.2 diskutierten Isothermen sind anhand von Abbildungen in diesem Abschnitt dargestellt. Abbildung A.4 veranschaulicht, dass für die Isotherme 323,15 K analog zur Isotherme 298,15 K (s. Abbildung 4.21) eine negative Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität auftritt. Die Regression eines quadratischen Polynoms an die Viskositätsmesswerte im untersuchten Dichtebereich bis $\rho = 11,0 \text{ kg m}^{-3}$ ergibt, dass die experimentellen Daten größtenteils nicht mehr als $\pm 0,05 \%$ von den berechneten Werten abweichen. Zwei Messpunkte bei der zweitniedrigsten Dichte $\rho = 1,28 \text{ kg m}^{-3}$ sind vom Gleiteffekt beeinflusst. Die Abbildungen A.5 und A.7 illustrieren, dass die Viskositätsmesswerte für die Isothermen 348,15 K (höchste Dichte $\rho = 19,6 \text{ kg m}^{-3}$) und 373,15 K (höchste Dichte $\rho = 33,5 \text{ kg m}^{-3}$) durch quadratische Polynome angemessen beschrieben werden. In den Abbildungen A.6 und A.8 sind die experimentellen Daten für die beiden Isothermen zusammen mit den Kurven für die angepassten Polynome dargestellt. Die im jeweiligen kleinen Diagramm der Abbildungen gezeigten Abweichungen der gemessenen Viskositätsdaten von den berechneten Werten sind mit einer bzw. drei Ausnahmen innerhalb $\pm 0,05 \%$. Bei der jeweils kleinsten Dichte sind zwei Messwerte ($\rho = 1,29 \text{ kg m}^{-3}$) bzw. ist ein Messwert ($\rho = 1,09 \text{ kg m}^{-3}$) vom Gleiteffekt beeinflusst. Abbildung A.9 illustriert für die Isotherme 448,15 K, dass die Viskositätsdaten mit einem Polynom 6. Grades bis zur höchsten gemessenen Dichte angemessen wiedergegeben werden. Die Kurve für das angepasste Polynom und die experimentellen Daten für diese Isotherme sind zusammen mit den Abweichungen der Messdaten von den berechneten Werten in Abbildung A.10 gezeigt. Die Abweichungen betragen für die meisten Messpunkte maximal $\pm 0,09 \%$, wobei die größte der acht Ausnahmen $+0,16 \%$ ist.

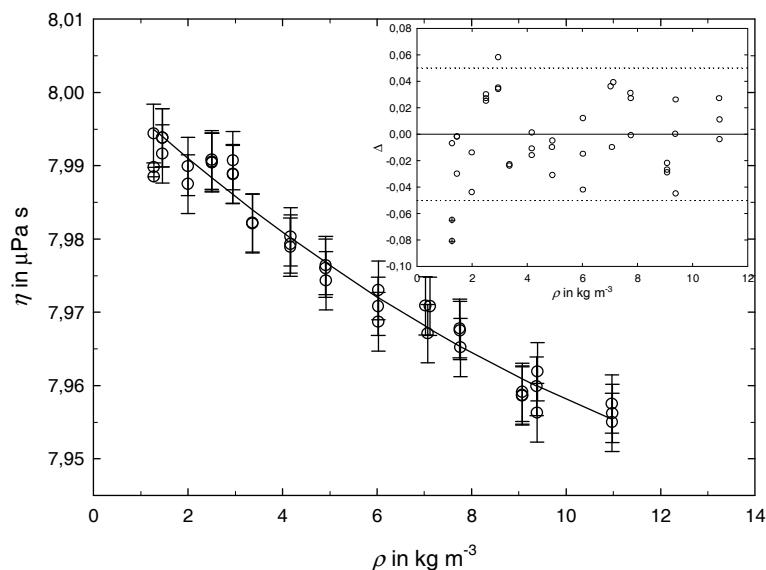


Abbildung A.4: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für n-Butan bei 323,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1n (Tabelle A.9); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, quadratische Ausgleichsfunktion. Fehlerbalken: $\pm 0,05 \%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

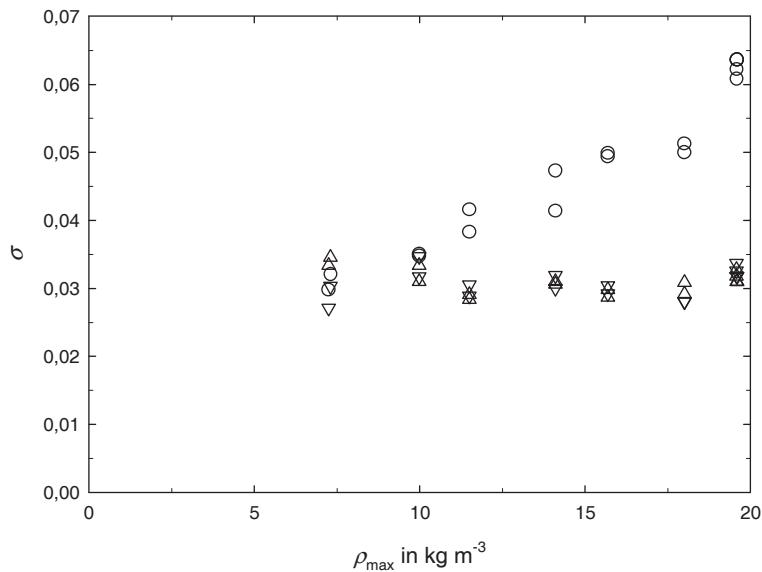


Abbildung A.5: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für *n*-Butan bei 348,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1n, Tabelle A.10). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$).

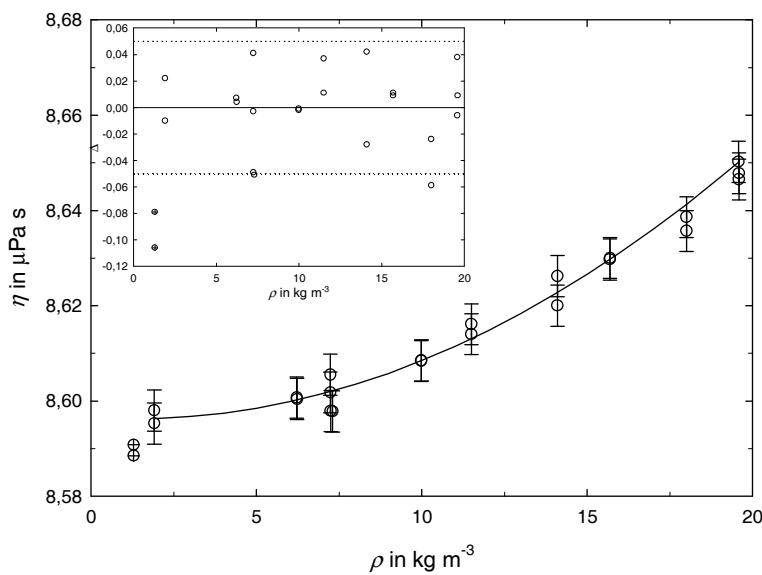


Abbildung A.6: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für *n*-Butan bei 348,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1n (Tabelle A.10); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, quadratische Ausgleichsfunktion. Fehlerbalken: $\pm 0,05\%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

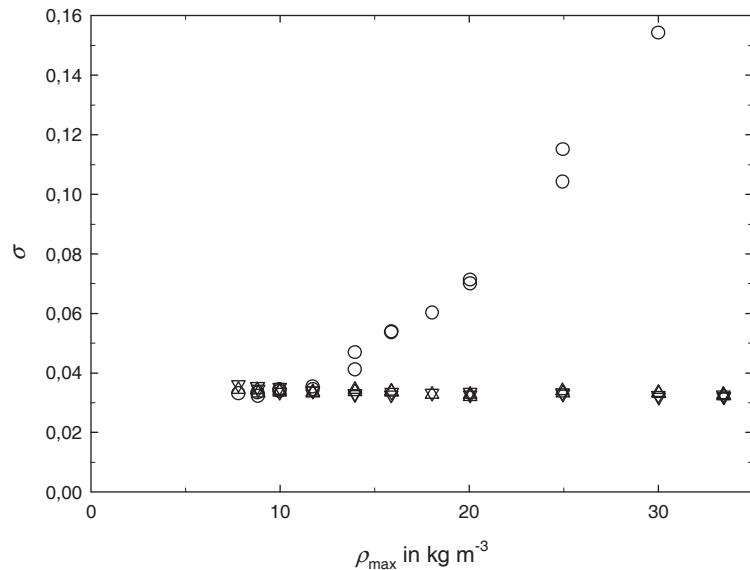


Abbildung A.7: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für n-Butan bei 373,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1n, Tabelle A.11). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$).

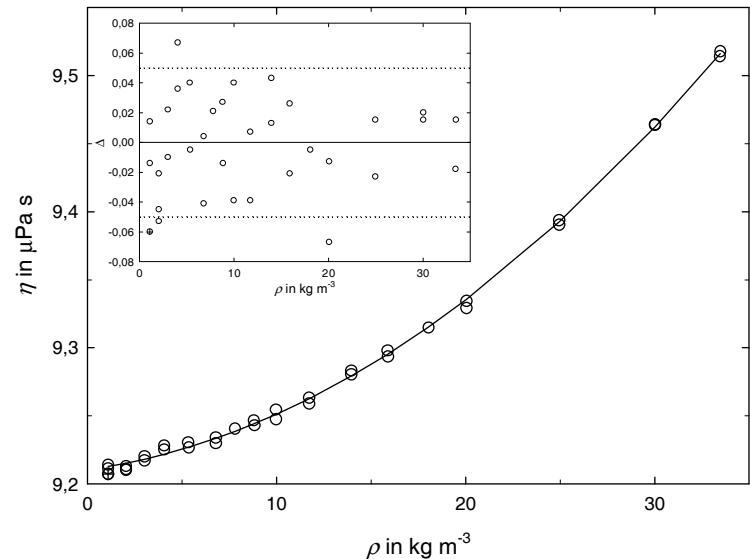


Abbildung A.8: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für n-Butan bei 373,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 2. Grades ($n = 2$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1n (Tabelle A.11); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, quadratische Ausgleichsfunktion. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

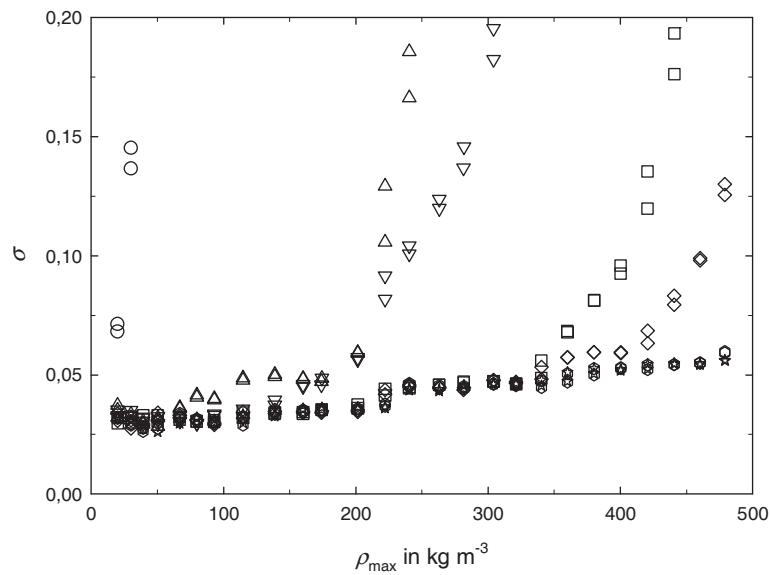


Abbildung A.9: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für *n*-Butan bei 448,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1n, Tabelle A.14). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$); \circ , Polynom 6. Grades ($n = 6$); \star , Polynom 7. Grades ($n = 7$).

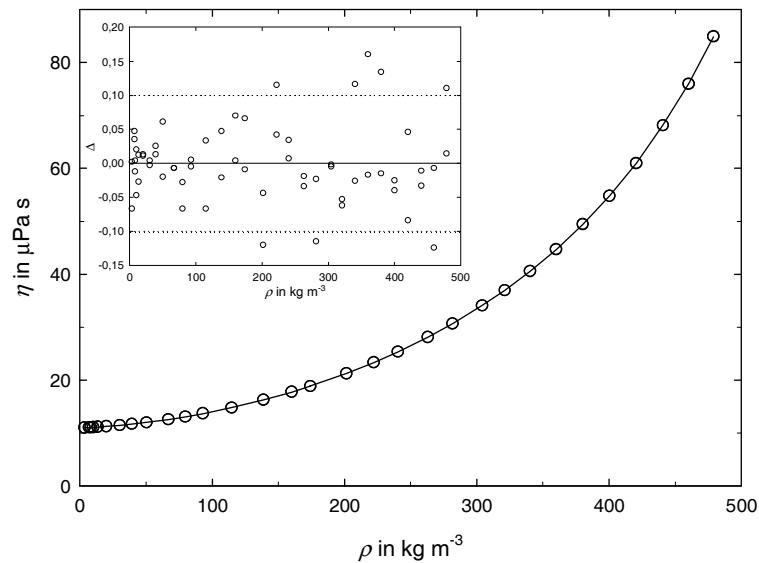


Abbildung A.10: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für *n*-Butan bei 448,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 6. Grades ($n = 6$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1n (Tabelle A.14); —, Polynom 6. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

A.7 Abbildungen zu den Viskositätsmessungen an Isobutan

Die folgenden Abbildungen A.11 bis A.23 veranschaulichen die Ergebnisse der Auswertung der Viskositätsdaten für die sieben Isothermen, die nicht in Abschnitt 4.6.2 diskutiert wurden. Abbildung A.11 zeigt, dass für die Isotherme 298,15 K eine negative Anfangsdichtheabhangigkeit der Viskosität auftritt. Im untersuchten Dichtebereich bis $\rho = 7,98 \text{ kg m}^{-3}$ resultieren, unter Nutzung des angepassten linearen Polynoms, Abweichungen der experimentellen Daten von den berechneten Werten von maximal $\pm 0,02 \%$. Abbildung A.12 illustriert die Werte für die gewichtete Standardabweichung σ in Abhängigkeit von der maximalen Dichte für polynomische Ausgleichsfunktionen verschiedenen Grades gemäß Gleichung 4.5, die bei der Anpassung an die experimentellen Daten der Isotherme 348,15 K erhalten wurden. Zur angemessenen Wiedergabe aller Messpunkte bis zur höchsten Dichte $\rho = 28,7 \text{ kg m}^{-3}$ wird ein Polynom 3. Grades benötigt. In Abbildung A.13 sind die experimentellen Daten für die Isotherme zusammen mit der Kurve für das gewählte Polynom 3. Grades dargestellt. Die im kleinen Diagramm der Abbildung gezeigten Abweichungen der gemessenen Viskositätsdaten von den berechneten Werten sind mit einer Ausnahme innerhalb $\pm 0,05 \%$.

Abbildung A.14 zeigt für die Isotherme 405,15 K, dass die Werte für die gewichtete Standardabweichung σ für die Polynome 3. bis 5. Grades bis zur höchsten Dichte $\rho = 93,7 \text{ kg m}^{-3}$ nur um 0,015 differieren. Da das Polynom 3. Grades für den Koeffizienten der Anfangsdichtheabhangigkeit der Viskosität η_1 einen Wert liefert, der zu den η_1 -Werten für die benachbarten Isothermen plausibel abgestuft ist, wurde dieses Polynom als angemessen für die Beschreibung der experimentellen Viskositätsdaten dieser Isotherme ausgewählt. Das kleine Diagramm der Abbildung A.15 illustriert die Abweichungen der Viskositätsdaten von Werten, die mit

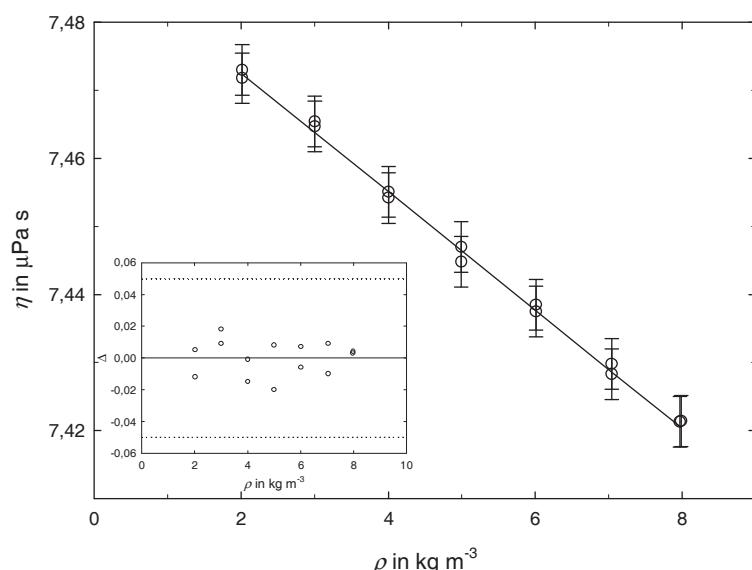


Abbildung A.11: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 298,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 1. Grades ($n = 1$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 3 (Tabelle A.16); —, lineare Ausgleichsfunktion. Fehlerbalken: $\pm 0,05 \%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

dem Polynom 3. Grades berechnet wurden. Sie betragen für Dichten $\rho \leq 29,9 \text{ kg m}^{-3}$ maximal $\pm 0,20 \%$ mit einer Ausnahme bei $\rho = 2,02 \text{ kg m}^{-3}$ ($+0,25 \%$) und verringern sich mit wachsender Dichte auf $\pm 0,09 \%$ (Ausnahme: ein Messpunkt bei $89,9 \text{ kg m}^{-3}$ mit $-0,15 \%$). Die größte Abweichung eines Messpunktes mit $-0,26 \%$ für $\rho = 1,06 \text{ kg m}^{-3}$ ist durch den Gleiteffekt verursacht und entsprechend gekennzeichnet.

Abbildung A.16 illustriert anhand der Werte für die gewichtete Standardabweichung σ , dass die experimentellen Daten der überkritischen Isotherme 423,15 K mit einem Polynom 6. Grades bis zur höchsten Dichte $\rho = 485 \text{ kg m}^{-3}$ angemessen wiedergegeben werden. Auch wenn für das Polynom 8. Grades bei Dichten $381 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 485$ ein etwas kleinerer σ -Wert resultiert, wurde das Polynom 6. Grades als angemessen betrachtet, weil der Wert für den Koeffizienten der Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 mit den η_1 -Werten für die benachbarten Isothermen in vernünftiger Relation steht und für die erste überkritische Isotherme 410,15 K ebenfalls ein Polynom 6. Grades gewählt wurde (s. Abschnitt 4.6.2). Die Kurve für das angepasste Polynom 6. Grades und die experimentellen Daten für diese Isotherme sind zusammen mit den Abweichungen der Messdaten von den berechneten Werten in Abbildung A.17 dargestellt. Die Abweichungen betragen maximal $\pm 0,11 \%$. Ein Messpunkt bei der niedrigsten Dichte $\rho = 0,99 \text{ kg m}^{-3}$ ist vom Gleiteffekt beeinflusst.

Die Abbildungen A.18, A.20 und A.22 veranschaulichen, dass die Viskositätsdaten für die Isothermen 448,15 K, 473,15 K und 498,15 K jeweils mit einem Polynom 6. Grades angemessen wiedergegeben werden. In den Abbildungen A.19, A.21 und A.23 sind die experimentellen Viskositätsdaten für die drei Isothermen zusammen mit den Kurven für das jeweils gewählte Polynom 6. Grades dargestellt. Die im kleinen Diagramm der Abbildung A.19 für die Isotherme 448,15 K gezeigten Abweichungen der gemessenen Viskositätsdaten von den berechneten Werten betragen für Dichten $\rho < 281 \text{ kg m}^{-3}$ maximal $\pm 0,07 \%$ und bei höheren Dichten bis zu $\rho = 462 \text{ kg m}^{-3} \pm 0,13 \%$ (Ausnahme: ein Messpunkt mit $+0,17 \%$ bei $\rho = 459 \text{ kg m}^{-3}$). Die beiden durch Abweichungen von $-0,06 \%$ charakterisierten Messpunkte dieser Isotherme für die Dichte $\rho = 1,01 \text{ kg m}^{-3}$ sind durch den Gleiteffekt beeinflusst und entsprechend gekennzeichnet. Für die Isotherme 473,15 K illustriert das kleine Diagramm in Abbildung A.21 Abweichungen bis zu $\pm 0,09 \%$ für Dichten $\rho \leq 260 \text{ kg m}^{-3}$ und bis zu $\pm 0,20 \%$ für die höheren Dichten $280 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 441$. Ein Messpunkt bei der niedrigsten Dichte $\rho = 1,00 \text{ kg m}^{-3}$ weicht $-0,07 \%$ ab und ist durch den Gleiteffekt beeinflusst. Im kleinen Diagramm der Abbildung A.23 ist für die Isotherme 498,15 K dargestellt, dass die Abweichungen für Dichten $140 \leq \rho/\text{kg m}^{-3} \leq 419 \pm 0,22 \%$ betragen. Für kleinere Dichten treten Abweichungen innerhalb $\pm 0,28 \%$ mit zwei Ausnahmen bei $\rho = 59,5 \text{ kg m}^{-3}$ ($-0,32 \%$) und $\rho = 97,0 \text{ kg m}^{-3}$ ($+0,38 \%$) auf. Die für den Messpunkt bei der kleinsten Dichte $\rho = 1,00 \text{ kg m}^{-3}$ gezeigte Abweichung von $-0,25 \%$ ist durch den Gleiteffekt verursacht. Die großen Abweichungen von $\pm 2,5 \%$ für die übrigen besonders gekennzeichneten Messpunkte bei Dichten $\rho \leq 40 \text{ kg m}^{-3}$ sind auf Messfehler bei der Viskositätsmessung zurückzuführen. Diese Messdaten wurden daher von der Anpassung mit dem Polynom 6. Grades ausgeschlossen.

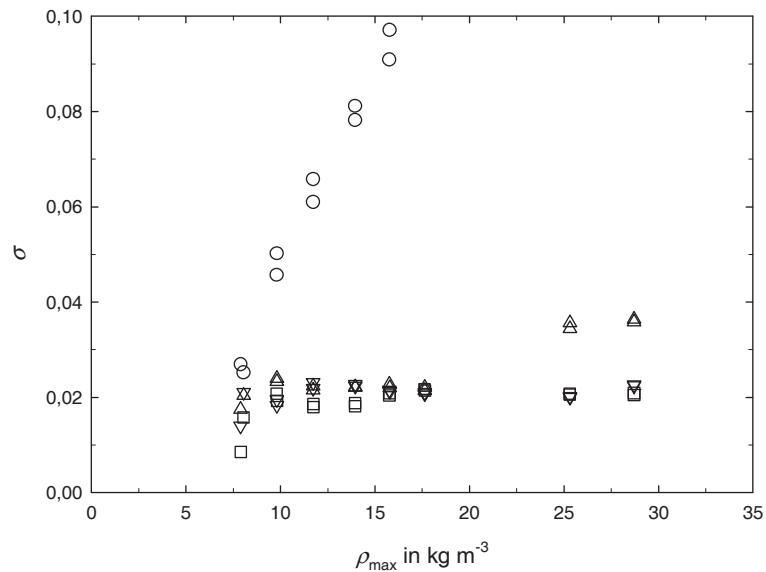


Abbildung A.12: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 348,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1, Tabelle A.17). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$).

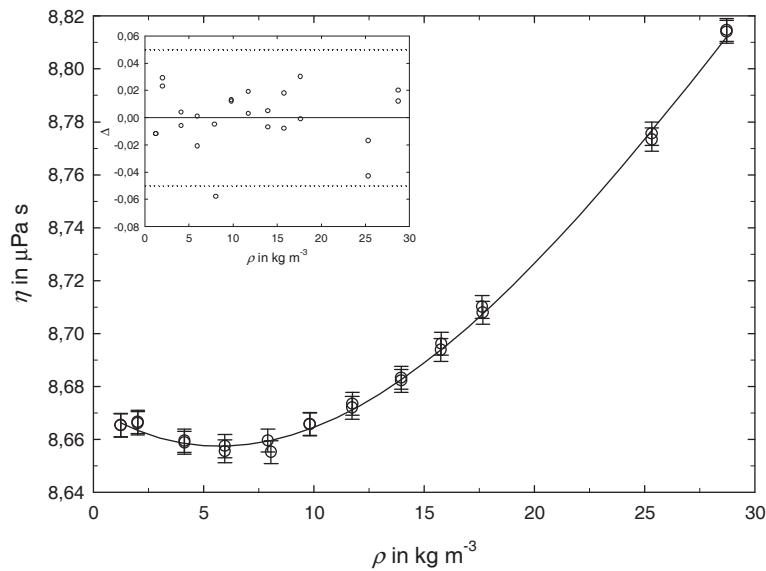


Abbildung A.13: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 348,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 3. Grades ($n = 3$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1 (Tabelle A.17); —, kubische Ausgleichsfunktion. Fehlerbalken: $\pm 0,05 \%$. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

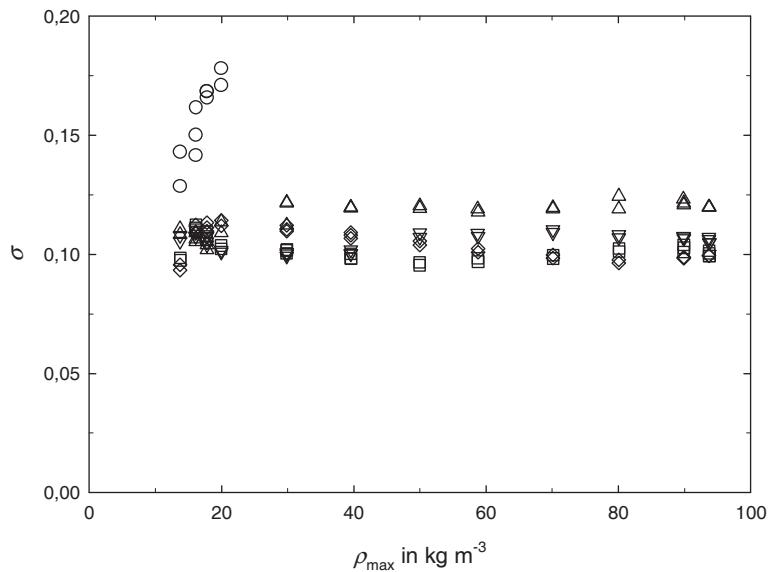


Abbildung A.14: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 405,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1, Tabelle A.19). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$).

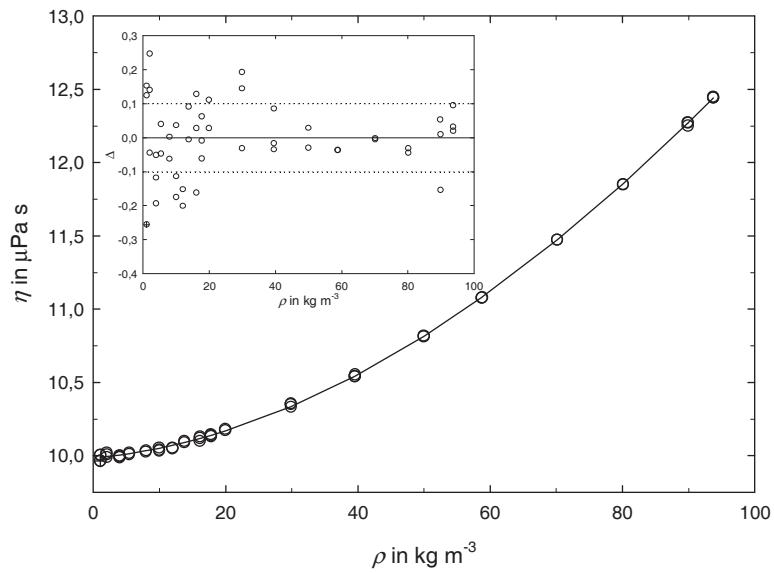


Abbildung A.15: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 405,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 3. Grades ($n = 3$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1 (Tabelle A.19); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, kubische Ausgleichsfunktion. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

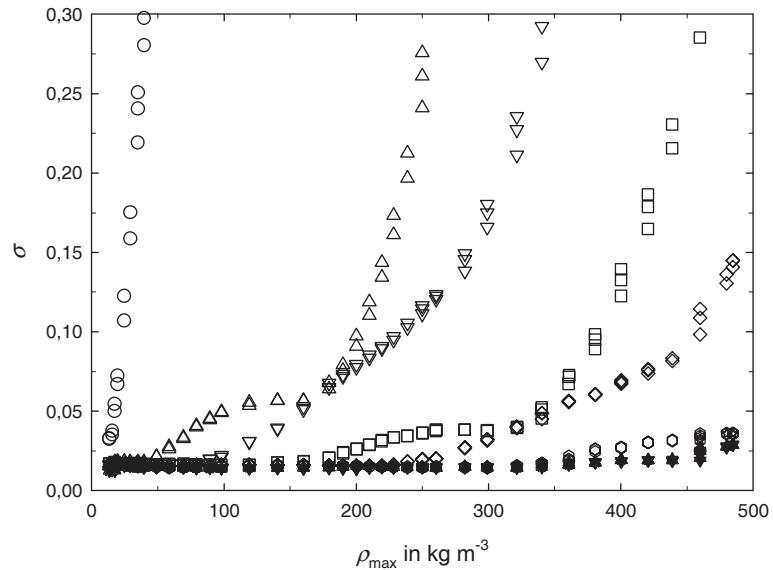


Abbildung A.16: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 423,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 1, Tabelle A.21). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$); \circ , Polynom 6. Grades ($n = 6$); \star , Polynom 7. Grades ($n = 7$); \blacktriangle , Polynom 8. Grades ($n = 8$); \blacktriangledown , Polynom 9. Grades ($n = 9$).

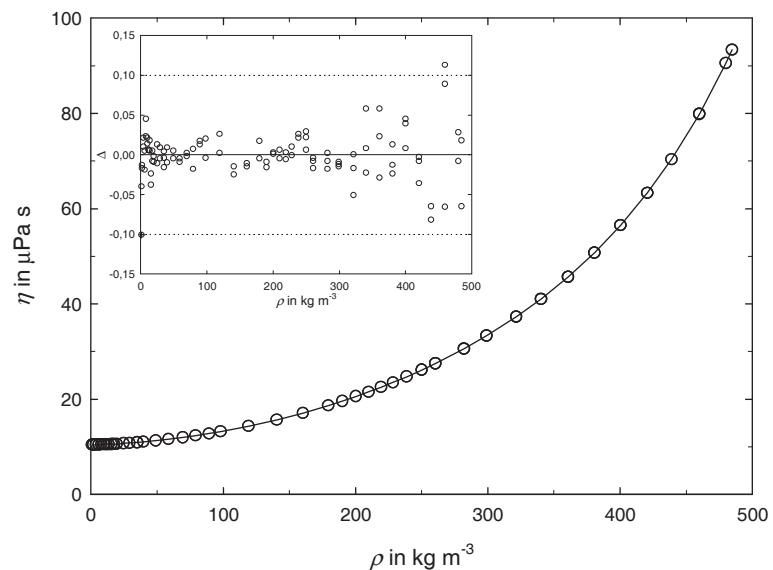


Abbildung A.17: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 423,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 6. Grades ($n = 6$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 1 (Tabelle A.21); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, Polynom 6. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

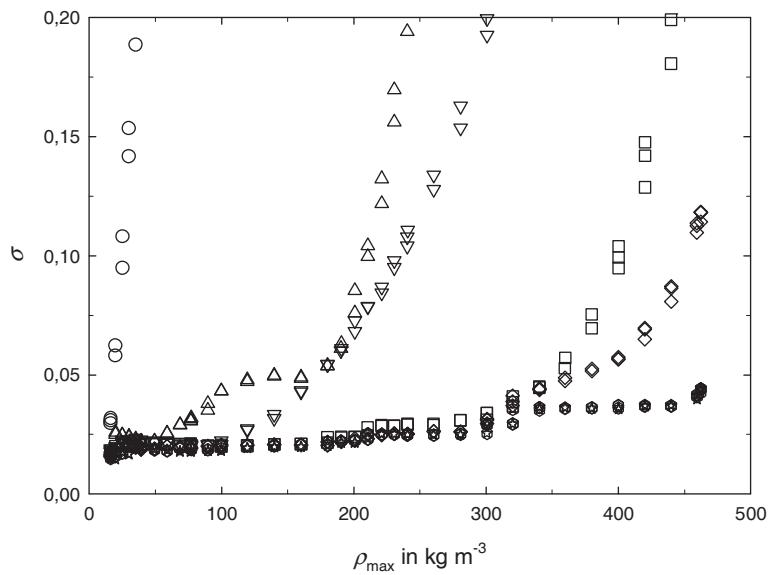


Abbildung A.18: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 448,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 2, Tabelle A.22). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$); \circ , Polynom 6. Grades ($n = 6$); \star , Polynom 7. Grades ($n = 7$).

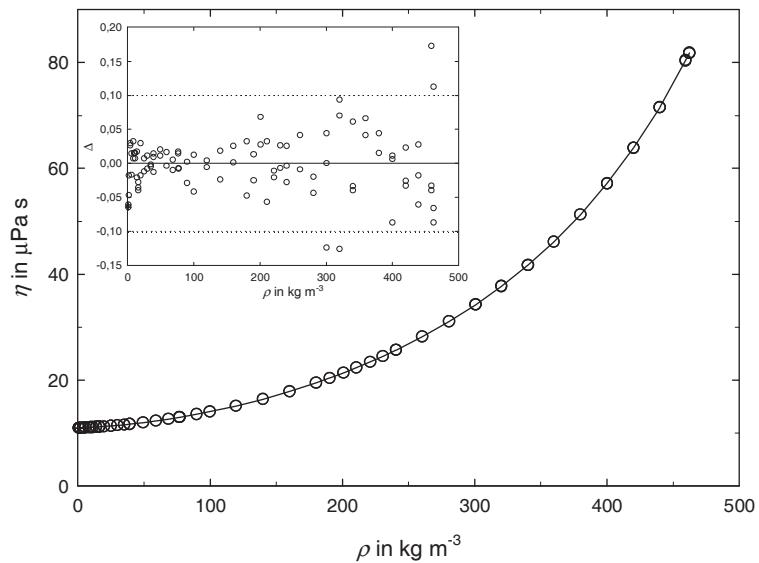


Abbildung A.19: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 448,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 6. Grades ($n = 6$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 2 (Tabelle A.22); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, Polynom 6. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

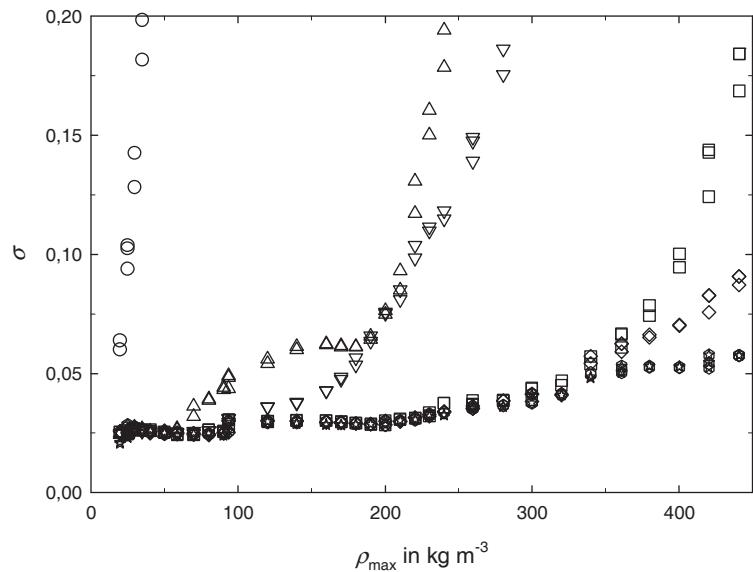


Abbildung A.20: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 473,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 2, Tabelle A.23). ○, linear ($n = 1$); △, quadratisch ($n = 2$); ▽, kubisch ($n = 3$); □, Polynom 4. Grades ($n = 4$); ◇, Polynom 5. Grades ($n = 5$); ○, Polynom 6. Grades ($n = 6$); ☆, Polynom 7. Grades ($n = 7$).

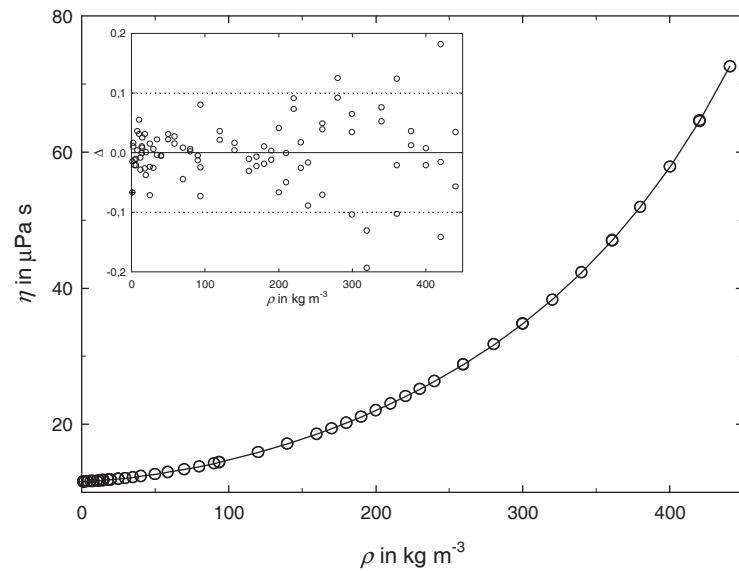


Abbildung A.21: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 473,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 6. Grades ($n = 6$ in Gleichung 4.5). ○, Messwerte Draht 2 (Tabelle A.23); ⊕, vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; —, Polynom 6. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

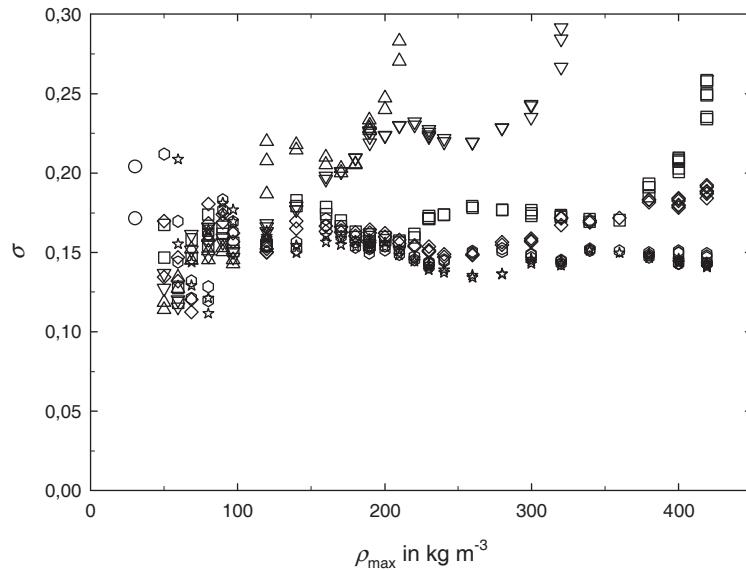


Abbildung A.22: Standardabweichungen des Viskositätskoeffizienten für Isobutan bei 498,15 K für polynomische Ausgleichsfunktionen der Gleichung 4.5 in Abhängigkeit vom betrachteten Dichtebereich (Draht 3, Tabelle A.24). \circ , linear ($n = 1$); \triangle , quadratisch ($n = 2$); ∇ , kubisch ($n = 3$); \square , Polynom 4. Grades ($n = 4$); \diamond , Polynom 5. Grades ($n = 5$); \diamond , Polynom 6. Grades ($n = 6$); \star , Polynom 7. Grades ($n = 7$).

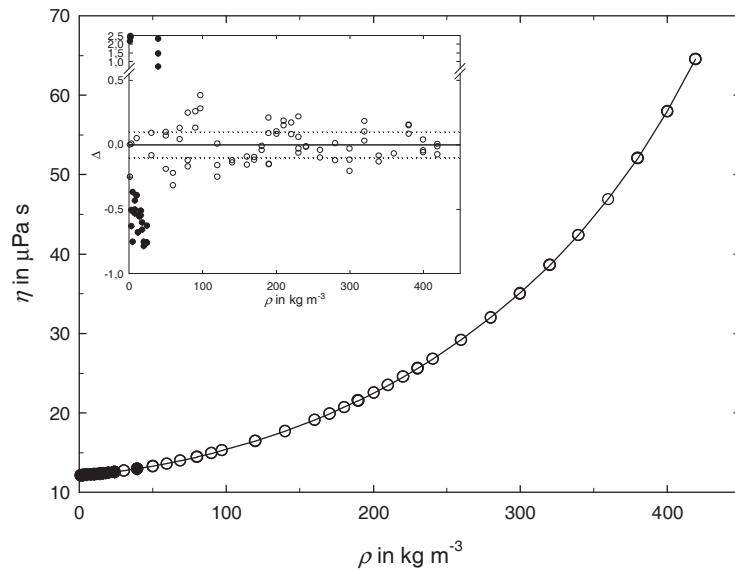


Abbildung A.23: Experimentelle Viskositätsdaten dieser Arbeit für Isobutan bei 498,15 K in Abhängigkeit von der Dichte mit Abweichungen vom Polynom 6. Grades ($n = 6$ in Gleichung 4.5). \circ , Messwerte Draht 3 (Tabelle A.24); \oplus , vom Gleiteffekt beeinflusste Daten; \bullet , durch Messfehler beeinflusste Daten; —, Polynom 6. Grades. $\Delta = 100(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{kor}})/\eta_{\text{kor}}$.

Anhang B

Korrigierte Viskositätsdaten im Limit von Nulldichte für Ethan, Propan, n-Butan und Isobutan

In diesem Anhang wird die Korrektur von experimentellen Daten erläutert, die mit einem Schwingscheibenviskosimeter in der Abteilung Physikalische Chemie der Universität Rostock bestimmt und für Ethan von Hendl und Vogel [158], für Propan von Vogel [159], für n-Butan von Küchenmeister und Vogel [151] sowie für Isobutan von Küchenmeister und Vogel [152] publiziert wurden. Das für die Messungen genutzte Schwingscheibenviskosimeter wurde mit einem Referenzwert von Kestin *et al.* [194] für die Viskosität von Argon bei 298,15 K (25 °C) im Limit von Nulldichte kalibriert. Dieser Referenzwert von 1972 ist als veraltet zu betrachten. Vogel *et al.* [157] nutzten eine neue *ab-initio*-berechnete Potenzialenergiekurve für das Argon-Atom-Paar und die kinetische Theorie für verdünnte Gase, um deutlich verbesserte Referenzwerte für die Viskosität von Argon im Limit von Nulldichte zu ermitteln. Für 298,15 K unterscheiden sich alter und neuer Referenzwert um 0,217 %: $\eta_0, \text{Ar, Referenz 194} = 22,601 \mu\text{Pas}$ und $\eta_0, \text{Ar, Referenz 157} = 22,552 \mu\text{Pas}$. Mit dem neuen Referenzwert wurden eine Rekalibrierung des verwendeten Schwingscheibenviskosimeters durchgeführt und schließlich die früheren Viskositätsdaten neu berechnet. Die korrigierten isochoren Viskositätsdaten der Referenzen 151, 158, 159 und 152 wurden nicht unmittelbar für die Generierung der Viskositätszustandsflächen benutzt, sondern auf das Limit von Nulldichte extrapoliert. So wurde einer Überbewertung dieser Messungen bei der Erstellung der Viskositätszustandsflächen entgegengewirkt. Anstelle von 14-*n* Viskositätsdaten, wobei *n* die Anzahl der isochoren Messreihen (Ethan: 5; Propan: 5; n-Butan: 7; Isobutan: 6) repräsentiert, wurden nur 14 Viskositätswerte (Ethan: 15 Messwerte) bei der separaten Korrelation für das Limit von Nulldichte verwendet (s. Abschnitt 6.3). Die Verfahrensweise für die Neuberechnung der Viskositätswerte folgt dem in der Dissertation von Küchenmeister [195] detailliert beschriebenen Vorgehen.

Zunächst wurde die sich manchmal zwischen den Messreihen ändernde Apparatekonstante für die Newell-Theorie [84] mit dem verbesserten Referenzwert für Argon bei Raumtemperatur neu berechnet. Dazu waren, da die Kalibriermessungen nicht bei Nulldichte und nicht exakt bei 298,15 K durchgeführt wurden, außer dem o. g. Referenzwert bei 298,15 K auch noch ein Dichtekoeffizient ($\partial\eta/\partial\rho)_T = 11,099 \text{ nPa s m}^3 \text{ kg}^{-1}$ und ein Temperaturkoeffizient ($\partial\eta/\partial T)_\rho = 0,0635 \mu\text{Pas K}^{-1}$ für Argon nahe Raumtemperatur erforderlich. Mit den resultierenden Werten für die Newell-Konstante wurden dann die Viskositätsdaten für die jeweiligen

isochoren Messreihen neu berechnet. Die korrigierten Viskositätsdaten sind für Ethan, Propan, n-Butan und Isobutan in den Tabellen B.1 bis B.4 aufgeführt.

Für die Extrapolation auf das Limit von Nulldichte mussten die entsprechenden Viskositätswerte der isochoren Messreihen der Tabellen B.1 bis B.4, die trotz gleicher Einstellung des Thermostaten nicht bei exakt gleicher Temperatur gemessen werden konnten, in isotherme Werte umgerechnet werden. Dazu wurde eine Taylor-Reihenentwicklung erster Ordnung in der Temperatur verwendet:

$$\eta(T_{\text{iso}}) = \eta(T_{\text{exp}}) + \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\rho} \Delta T + R_N, \quad (\text{B.1})$$

$$\Delta T = T_{\text{iso}} - T_{\text{exp}}. \quad (\text{B.2})$$

In diesen Gleichungen entspricht die Temperatur der Isothermen T_{iso} dem Mittelwert der Temperaturen für die Messpunkte der Messreihen, die bei der gleichen Temperatureinstellung aufgenommen wurden, während T_{exp} die experimentell bestimmte Temperatur des einzelnen Messpunktes ist. Um den Temperaturkoeffizienten $(\partial \eta / \partial T)_{\rho}$ zu erhalten, wurde zunächst die folgende Beziehung an die Viskositätswerte der verschiedenen isochoren Messreihen angepasst:

$$\eta(T) = S e^{A \ln(T_R) + \frac{B}{T_R} + \frac{C}{T_R^2} + D}, \quad (\text{B.3})$$

$$T_R = \frac{T}{298,15 \text{ K}}. \quad (\text{B.4})$$

Der Referenzwert S in Gleichung B.3 wurde für die betrachteten Kohlenwasserstoffe zu $S = 10 \mu\text{Pas}$ gesetzt. Die Koeffizienten A bis D der Gleichung B.3 für die jeweiligen Isochoren sowie die zugehörigen Standardabweichungen s.d. $_{\eta}$ und die r.m.s.-Abweichungen sind in den Tabellen B.5 für Ethan, B.6 für Propan, B.7 für n-Butan und B.8 für Isobutan aufgelistet. Durch Ableiten von Gleichung B.3 nach T resultieren dann die für Gleichung B.1 geforderten partiellen Differentialquotienten $(\partial \eta / \partial T)_{\rho}$. Es ist noch zu erwähnen, dass das Restglied R_N in Gleichung B.1 vernachlässigbar ist (s. Referenzen 151, 152, 158, 159 und 195).

Die Koeffizienten für das Limit von Nulldichte η_0 und für die Anfangsdichteabhängigkeit η_1 wurden durch Anpassen einer nach dem linearen Glied abgebrochenen Dichteentwicklung für den Viskositätskoeffizienten an die Daten der zuvor berechneten quasi-experimentellen Isothermen erhalten:

$$\eta(T, \rho) = \eta_0(T) + \eta_1(T) \rho. \quad (\text{B.5})$$

Die Werte für η_0 und η_1 sind zusammen mit ihren jeweiligen Standardabweichungen und den Standardabweichungen für die einzelnen Isothermen in den Tabellen B.9 für Ethan, B.10 für Propan, B.11 für n-Butan und B.12 für Isobutan aufgeführt. Die Viskositätskoeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 dieser Tabellen sollten bei der Generierung neuer Viskositätszustandsflächen für diese Fluide als Referenzdaten genutzt werden.

Tabelle B.1: Korrigierte Viskositätsdaten für Ethan von Hendl und Vogel [158] (Vogel [196]).

$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$
Messreihe 1					
$\bar{\rho} = 0,01074 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,03187 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,05393 \text{ kmol m}^{-3}$	
289,83	8,980	292,88	9,075	288,68	8,950
299,86	9,274	300,06	9,296	311,80	9,646
326,77	10,083	326,91	10,088	339,24	10,455
354,23	10,882	354,70	10,897	366,63	11,261
382,57	11,695	382,66	11,697	394,95	12,048
413,57	12,561	411,93	12,515	420,88	12,791
442,44	13,348	439,23	13,259	449,24	13,551
466,03	13,958	467,47	14,003	477,46	14,291
496,50	14,752	496,20	14,753	507,96	15,082
525,21	15,455	526,58	15,503	533,77	15,707
546,66	16,007	545,24	15,971	549,31	16,093
566,76	16,475	566,49	16,473	572,40	16,621
595,63	17,162	595,47	17,166	600,98	17,293
624,86	17,839	624,80	17,844	630,11	17,989
354,86	10,899	298,86	9,246 ^a	381,89	11,680
Messreihe 2 ^b					
$\bar{\rho} = 0,02152 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,04417 \text{ kmol m}^{-3}$			
297,58	9,211	297,47	9,210		
324,61	10,025	324,29	10,013		
352,74	10,834	352,25	10,828		
380,83	11,641	380,08	11,625		
409,17	12,425	408,15	12,412		
437,29	13,195	440,10	13,298		
465,90	13,966	464,69	13,950		
494,85	14,705	493,59	14,686		
523,59	15,420	524,51	15,471		
544,83	15,953	543,07	15,931		
566,40	16,472	564,94	16,455		
595,28	17,154	593,90	17,141		
624,66	17,832	623,44	17,821		
352,49	10,830	352,21	10,835		

^a Messpunkt bei der Berechnung von η_0 und η_1 ausgeschlossen (s. Tabelle B.9)

^b Messreihe umfasst nur 14 Messpunkte

Tabelle B.2: Korrigierte Viskositätsdaten für Propan von Vogel [159].

$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$
Messreihe 1					
$\bar{\rho} = 0,01031 \text{ kmol m}^{-3}$					
297,30	8,099	297,51	8,104	297,47	8,098
324,60	8,827	324,85	8,838	324,61	8,829
352,99	9,566	353,11	9,578	352,51	9,561
381,30	10,308	380,94	10,306	380,60	10,304
409,34	11,018	409,42	11,037	408,98	11,033
438,07	11,742	438,95	11,766	437,70	11,762
466,69	12,449	466,63	12,463	466,06	12,465
495,60	13,140	495,62	13,161	494,94	13,165
524,95	13,824	526,17	13,869	523,47	13,829
546,34	14,333	546,11	14,354	545,29	14,347
567,34	14,808	566,89	14,823	566,45	14,825
596,43	15,454	595,93	15,471	595,44	15,469
625,80	16,090	625,37	16,110	625,00	16,110
297,48	8,104	297,36	8,102	297,48	8,094
Messreihe 2					
$\bar{\rho} = 0,02185 \text{ kmol m}^{-3}$					
297,42	8,106	298,96	8,132		
324,68	8,841	324,65	8,833		
353,00	9,581	352,93	9,572		
381,03	10,314	380,86	10,308		
409,48	11,041	409,72	11,044		
437,80	11,756	437,74	11,752		
466,24	12,457	466,25	12,460		
495,27	13,156	495,37	13,160		
525,02	13,851	524,73	13,849		
545,47	14,341	545,58	14,345		
567,06	14,831	567,04	14,829		
596,59	15,487	596,40	15,487		
625,64	16,121	625,65	16,124		
297,36	8,106	297,24	8,093		

Tabelle B.3: Korrigierte Viskositätsdaten für n-Butan von Küchenmeister und Vogel [151].

$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\eta}{\mu\text{Pas}}$
Messreihe 1		Messreihe 3		Messreihe 5	
$\bar{\rho} = 0,00879 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,01772 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,03419 \text{ kmol m}^{-3}$	
298,75	7,416	298,87	7,403	299,36	7,417
325,44	8,076	325,02	8,070	325,43	8,062
353,67	8,750	353,55	8,760	353,36	8,739
382,95	9,450	381,52	9,437	384,10	9,494
410,83	10,114	409,78	10,119	409,63	10,105
438,85	10,782	438,45	10,799	438,90	10,795
470,13	11,516	466,85	11,456	467,43	11,463
496,47	12,114	495,83	12,130	496,15	12,130
526,82	12,817	526,76	12,832	527,60	12,843
546,66	13,284	546,87	13,291	546,69	13,296
568,13	13,780	568,04	13,772	568,33	13,785
597,66	14,458	595,83	14,407	598,25	14,466
626,84	15,103	625,29	15,068	626,87	15,090
298,15	7,403	325,20	8,075 ^a	298,27	7,391
Messreihe 2		Messreihe 4		Messreihe 6	
$\bar{\rho} = 0,00898 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,02728 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,04026 \text{ kmol m}^{-3}$	
298,24	7,410	298,45	7,402	299,12	7,416
325,68	8,086	325,17	8,058	324,89	8,052
353,92	8,763	353,06	8,739	352,94	8,747
382,81	9,453	383,28	9,475	381,88	9,442
410,00	10,109	410,45	10,114	409,87	10,119
440,11	10,819	438,82	10,797	438,55	10,800
467,36	11,456	467,00	11,452	467,14	11,469
496,84	12,131	495,93	12,120	496,29	12,138
527,31	12,814	525,26	12,774	525,60	12,816
547,92	13,298	546,27	13,266	545,96	13,296
568,78	13,772	567,18	13,741	568,43	13,817
597,47	14,423	595,75	14,405	596,55	14,451
627,13	15,083	626,10	15,085	625,15	15,109
330,04	8,181 ^a	297,68	7,381	297,77	7,381
Messreihe 7					
$\bar{\rho} = 0,04647 \text{ kmol m}^{-3}$		409,67	10,113	546,71	13,317
297,85	7,376	437,94	10,789	567,43	13,802
324,49	8,037	466,46	11,463	595,92	14,460
354,14	8,773	496,03	12,149	625,74	15,122
381,44	9,429	525,50	12,826	297,72	7,375

^a Messpunkt bei der Berechnung von η_0 und η_1 ausgeschlossen (s. Tabelle B.11)

Tabelle B.4: Korrigierte Viskositätsdaten für Isobutan von Küchenmeister und Vogel [152].

T K	η μPas	T K	η μPas	T K	η μPas
Messreihe 1					
$\bar{\rho} = 0,00997 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,02138 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,03796 \text{ kmol m}^{-3}$	
297,29	7,476	297,60	7,469	297,54	7,464
324,50	8,126	324,63	8,119	324,92	8,124
352,67	8,790	352,63	8,784	352,50	8,791
381,02	9,456	381,95	9,475	380,80	9,448
409,34	10,112	409,51	10,107	410,35	10,142
438,20	10,778	437,73	10,764	438,20	10,789
467,29	11,430	467,08	11,441	466,95	11,431
495,87	12,079	495,89	12,076	495,49	12,077
525,03	12,715	526,32	12,744	524,60	12,725
546,35	13,180	546,36	13,184	545,89	13,189
568,24	13,647	568,57	13,668	567,68	13,659
597,26	14,258	597,62	14,287	597,06	14,281
626,99	14,878	626,84	14,894	626,62	14,883
297,26	7,476	297,52	7,479	297,72	7,467
Messreihe 2					
$\bar{\rho} = 0,01023 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,02955 \text{ kmol m}^{-3}$		$\bar{\rho} = 0,04789 \text{ kmol m}^{-3}$	
297,53	7,483	297,69	7,475	297,42	7,455
324,33	8,125	325,05	8,132	324,69	8,115
352,37	8,786	352,89	8,793	352,56	8,778
380,98	9,454	381,21	9,459	380,92	9,452
409,10	10,110	409,91	10,131	409,62	10,126
437,80	10,770	438,50	10,792	437,90	10,780
466,75	11,422	467,31	11,447	466,61	11,433
495,57	12,074	496,21	12,096	495,67	12,088
524,86	12,706	525,52	12,711	524,93	12,727
546,29	13,179	546,43	13,204	546,78	13,215
567,46	13,634	568,36	13,679	567,74	13,658
597,12	14,253	597,31	14,285	597,02	14,265
626,48	14,879	627,17	14,906	626,01	14,874
298,39	7,504	297,77	7,479	297,15	7,448

Tabelle B.5: Parameter der Ausgleichsfunktion B.3 für die korrigierten isochoren Messreihen an Ethan von Hendl und Vogel [158] (Vogel [196]).

Nr.	Serien-				10^3 s.d. η^a μPas	10^2 r.m.s. ^b %
	A	B	C	D		
1	0,471579	-0,847400	0,172067	0,594866	7,19	4,43
2	0,442070	-0,944972	0,210453	0,654508	5,51	3,75
3	0,448356	-0,920007	0,199227	0,640856	5,18	3,67
4	0,408441	-1,027848	0,233192	0,714655	5,18	3,40
5	0,386926	-1,074177	0,244377	0,750149	12,48	7,16
+ ^c	0,491614	-0,804755	0,162885	0,561420	7,23	4,42

^a Standardabweichung

^b Wurzel der gemittelten Quadrate der relativen Fehler

^c Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte ($291 \leq T/K \leq 624$)

Tabelle B.6: Parameter der Ausgleichsfunktion B.3 für die korrigierten isochoren Messreihen an Propan von Vogel [159].

Nr.	Serien-				10^3 s.d. η^a μPas	10^2 r.m.s. ^b %
	A	B	C	D		
1	0,452571	-1,072932	0,276287	0,588704	4,55	3,11
2	0,478554	-0,995942	0,247146	0,541496	4,60	3,20
3	0,470830	-1,025752	0,259487	0,558438	6,94	4,58
4	0,478838	-0,988007	0,239912	0,539305	4,61	3,75
5	0,402688	-1,192568	0,305450	0,678262	4,07	3,08
+ ^c	0,480910	-1,000405	0,255043	0,538190	5,12	3,30

^a Standardabweichung

^b Wurzel der gemittelten Quadrate der relativen Fehler

^c Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte ($297 \leq T/K \leq 625$)

Tabelle B.7: Parameter der Ausgleichsfunktion B.3 für die korrigierten isochoren Messreihen an n-Butan von Küchenmeister und Vogel [151].

Nr.	Serien-				10^3 s.d. η ^a	10^2 r.m.s. ^b
	A	B	C	D	μPas	%
1	0,899339	-0,081773	-0,002919	-0,215912	6,86	4,89
2	0,875010	-0,105846	-0,006700	-0,187814	6,90	5,36
3	0,977334	0,224840	-0,137772	-0,389763	5,23	4,72
4	0,971910	0,175940	-0,109193	-0,369072	8,25	6,14
5	0,828899	-0,224290	0,024375	-0,102960	6,28	4,39
6	0,983714	0,193867	-0,114205	-0,382202	5,41	4,12
7	0,900090	-0,041526	-0,036453	-0,225330	5,73	3,99
+ ^c	0,919997	0,018215	-0,047662	-0,271023	6,20	5,04

^a Standardabweichung

^b Wurzel der gemittelten Quadrate der relativen Fehler

^c Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte ($298 \leq T/K \leq 626$)

Tabelle B.8: Parameter der Ausgleichsfunktion B.3 für die korrigierten isochoren Messreihen an Isobutan von Küchenmeister und Vogel [152].

Nr.	Serien-				10^3 s.d. η ^a	10^2 r.m.s. ^b
	A	B	C	D	μPas	%
1	0,587220	-0,810132	0,227559	0,294595	3,04	2,37
2	0,638720	-0,665498	0,178529	0,199114	4,43	3,06
3	0,619168	-0,733526	0,202867	0,241432	5,36	4,60
4	0,634532	-0,680090	0,180613	0,210105	10,27	6,78
5	0,586981	-0,796107	0,212938	0,292791	6,21	4,77
6	0,540400	-0,918780	0,250747	0,376795	4,44	3,05
+ ^c	0,639651	-0,676110	0,187749	0,201269	3,16	2,37

^a Standardabweichung

^b Wurzel der gemittelten Quadrate der relativen Fehler

^c Viskositätskoeffizient im Limit von Nulldichte ($298 \leq T/K \leq 627$)

Tabelle B.9: Koeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 und für die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 , resultierend aus den korrigierten quasi-experimentellen Isothermen der Messungen an Ethan von Hendl und Vogel [158] (Vogel [196]).

T K	$\eta_0 \pm \text{s.d.} \eta_0$ μPas	$\eta_1 \pm \text{s.d.} \eta_1$ μPas m ³ kmol ⁻¹	$10^3 \text{s.d.} \eta$ μPas
291,36	9,026 ± 0,001	0,074 ± 0,022	1,17
298,74	9,241 ± 0,006	0,234 ± 0,093	5,43
325,65	10,050 ± 0,003	0,105 ± 0,046	2,69
353,48	10,852 ± 0,005	0,334 ± 0,080	4,70
381,54	11,657 ± 0,006	0,325 ± 0,103	6,04
410,71	12,468 ± 0,010	0,443 ± 0,163	9,51
439,77	13,261 ± 0,010	0,543 ± 0,160	9,35
466,02	13,949 ± 0,006	0,742 ± 0,091	5,33
495,29	14,710 ± 0,007	0,591 ± 0,116	6,76
524,97	15,434 ± 0,004	1,070 ± 0,068	3,98
544,95	15,952 ± 0,007	0,523 ± 0,121	7,06
566,15	16,449 ± 0,006	0,767 ± 0,094	5,51
595,07	17,140 ± 0,003	0,602 ± 0,052	3,07
624,44	17,823 ± 0,004	0,402 ± 0,061	3,55
353,19	10,844 ± 0,003	0,406 ± 0,045	2,63

Tabelle B.10: Koeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 und für die Anfangsdichteabhängigkeit der Viskosität η_1 , resultierend aus den korrigierten quasi-experimentellen Isothermen der Messungen an Propan von Vogel [159].

T K	$\eta_0 \pm \text{s.d.} \eta_0$ μPas	$\eta_1 \pm \text{s.d.} \eta_1$ μPas m ³ kmol ⁻¹	$10^3 \text{s.d.} \eta$ μPas
297,73	8,116 ± 0,005	-0,260 ± 0,142	4,67
324,68	8,834 ± 0,006	-0,024 ± 0,159	5,22
352,91	9,569 ± 0,006	0,089 ± 0,177	5,81
380,95	10,300 ± 0,005	0,257 ± 0,135	4,43
409,39	11,021 ± 0,007	0,437 ± 0,199	6,52
438,05	11,739 ± 0,011	0,519 ± 0,326	10,70
466,37	12,439 ± 0,006	0,625 ± 0,177	5,82
495,36	13,131 ± 0,008	0,789 ± 0,236	7,75
524,87	13,819 ± 0,009	0,804 ± 0,252	8,27
545,76	14,320 ± 0,009	0,754 ± 0,255	8,38
566,96	14,801 ± 0,010	0,706 ± 0,281	9,22
596,16	15,449 ± 0,009	0,768 ± 0,267	8,78
625,49	16,086 ± 0,012	0,770 ± 0,332	10,90
297,38	8,108 ± 0,005	-0,272 ± 0,131	4,31

Tabelle B.11: Koeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 und für die Anfangsdichte-abhängigkeit der Viskosität η_1 , resultierend aus den korrigierten quasi-experimentellen Isothermen der Messungen an n-Butan von Küchenmeister und Vogel [151].

T K	$\eta_0 \pm \text{s.d.} \eta_0$	$\eta_1 \pm \text{s.d.} \eta_1$	$10^3 \text{s.d.} \eta$
	μPas	μPas m ³ kmol ⁻¹	μPas
298,66	7,417 ± 0,005	-0,431 ± 0,182	6,69
325,16	8,077 ± 0,003	-0,514 ± 0,116	4,26
353,52	8,749 ± 0,006	0,135 ± 0,196	7,17
382,57	9,446 ± 0,005	0,309 ± 0,176	6,44
410,03	10,102 ± 0,008	0,433 ± 0,265	9,72
438,80	10,784 ± 0,007	0,510 ± 0,226	8,30
467,48	11,451 ± 0,005	0,635 ± 0,181	6,65
496,22	12,109 ± 0,007	0,822 ± 0,252	9,23
526,41	12,791 ± 0,011	0,997 ± 0,355	13,02
546,73	13,266 ± 0,008	1,007 ± 0,279	10,21
568,05	13,750 ± 0,012	1,204 ± 0,419	15,38
596,78	14,406 ± 0,012	1,232 ± 0,415	15,24
626,16	15,058 ± 0,016	1,380 ± 0,530	19,43
297,92	7,400 ± 0,003	-0,444 ± 0,080	2,32

Tabelle B.12: Koeffizienten im Limit von Nulldichte η_0 und für die Anfangsdichte-abhängigkeit der Viskosität η_1 , resultierend aus den korrigierten quasi-experimentellen Isothermen der Messungen an Isobutan von Küchenmeister und Vogel [152].

T K	$\eta_0 \pm \text{s.d.} \eta_0$	$\eta_1 \pm \text{s.d.} \eta_1$	$10^3 \text{s.d.} \eta$
	μPas	μPas m ³ kmol ⁻¹	μPas
297,51	7,487 ± 0,003	-0,620 ± 0,107	3,64
324,69	8,135 ± 0,003	-0,433 ± 0,092	3,15
352,60	8,791 ± 0,005	-0,150 ± 0,157	5,34
381,15	9,458 ± 0,001	-0,038 ± 0,029	1,00
409,64	10,116 ± 0,005	0,213 ± 0,172	5,88
438,06	10,771 ± 0,003	0,297 ± 0,110	3,75
467,00	11,425 ± 0,005	0,357 ± 0,168	5,72
495,78	12,073 ± 0,004	0,334 ± 0,121	4,12
525,21	12,709 ± 0,010	0,489 ± 0,331	11,30
546,35	13,173 ± 0,004	0,718 ± 0,140	4,76
568,01	13,641 ± 0,007	0,624 ± 0,223	7,58
597,23	14,258 ± 0,010	0,517 ± 0,334	11,40
626,68	14,879 ± 0,007	0,264 ± 0,236	8,03
297,64	7,494 ± 0,002	-0,702 ± 0,074	2,52

Literaturverzeichnis

- [1] Mohr, P. J.; Taylor, B. N.; Newell, D. B.: CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1527–1605 (2012).
- [2] Antoniadis, K. D.; Assael, M. J.; Wakeham, W. A. In: *Chemical Sciences, Engineering and Technology Ressources, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, herausgegeben von: UNESCO-EOLSS Joint Committee, entwickelt unter der Schirmherrschaft der UNESCO, EOLSS Publishers: Oxford (2011), Kap. *Transport Properties of Fluids*.
- [3] Swindells, J. F.; Coe, J. R., Jr.; Godfrey, T. B.: Absolute Viscosity of Water at 20° C. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **48**, 1–31 (1952).
- [4] Berg, R. F.; May, E. F.; Moldover, M. R.: Viscosity Ratio Measurements with Capillary Viscometers. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 116–124 (2014).
- [5] Schaschke, C. J.: High Pressure Viscosity Measurement with Falling Body Type Viscometers. *Int. Rev. Chem. Eng.* **2**, 564–576 (2010).
- [6] Carmichael, L. T.; Sage, B. H.: Viscosity of Ethane at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **8**, 94–98 (1963).
- [7] Evers, C.; Löscher, H. W.; Wagner, W.: An Absolute Viscometer-Densimeter and Measurements of the Viscosity of Nitrogen, Methane, Helium, Neon, Argon, and Krypton over a Wide Range of Density and Temperature. *Int. J. Thermophys.* **23**, 1411–1439 (2002).
- [8] Kestin, J.; Leidenfrost, W.: An Absolute Determination of the Viscosity of Eleven Gases over a Range of Pressures. *Physica* **25**, 1033–1063 (1959).
- [9] DiPippo, R.; Kestin, J.; Whitelaw, J. H.: A High-Temperature Oscillating-Disk Viscometer. *Physica* **32**, 2064–2080 (1966).
- [10] Vogel, E.: Präzisionsmessungen des Viskositätskoeffizienten von Stickstoff und den Edelgasen zwischen Raumtemperatur und 650 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 997–1002 (1984).
- [11] Berstad, D. A.; Knapstad, B.; Lamvik, M.; Skjølsvik, P. A.; Tørklep, K.; Øye, H. A.: Accurate Measurements of the Viscosity of Water in the Temperature Range 19.5–25.5°C. *Physica A* **151**, 246–280 (1988).
- [12] Tørklep, K.; Øye, H. A.: An Absolute Oscillating-Cylinder (or Cup) Viscometer for High Temperatures. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12**, 875–885 (1979).

- [13] Grande, T.; Julsrud, S.; Skjølsvik, P. A.; Øye, H.: Oscillating-Cup Viscometry Over an Extended Viscosity and Temperature Range. *Int. J. Thermophys.* **14**, 777–794 (1993).
- [14] Haynes, W. M.: Measurements of the Viscosity of Compressed Gaseous and Liquid Fluorine. *Physica* **76**, 1–20 (1974).
- [15] Diller, D. E.; Frederick, N. V.: Torsional Piezoelectric Crystal Viscometer for Compressed Gases and Liquids. *Int. J. Thermophys.* **10**, 145–157 (1989).
- [16] Ciotta, F.; Trusler, J. P. M.: Improved Understanding of Vibrating-Wire Viscometer–Densimeters. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2195–2201 (2010).
- [17] Goodwin, A. R. H.; Marsh, K. N.: An Absolute Viscometer for Liquids: Measurement of the Viscosity of Water at $T = 298.15$ K and $p = 0.1$ MPa. *J. Chem. Eng. Data* **56**, 167–170 (2011).
- [18] Locke, C. R.; Stanwix, P. L.; Hughes, T. J.; Kisselev, A.; Goodwin, A. R. H.; Marsh, K. N.; May, E. F.: Improved Methods for Gas Mixture Viscometry Using a Vibrating Wire Clamped at Both Ends. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 1619–1628 (2014).
- [19] Assael, M. J.; Papadaki, M.; Dix, M.; Richardson, S. M.; Wakeham, W. A.: An Absolute Vibrating-Wire Viscometer for Liquids at High Pressures. *Int. J. Thermophys.* **12**, 231–244 (1991).
- [20] Wilhelm, J.; Vogel, E.; Lehmann, J. K.; Wakeham, W. A.: A Vibrating-Wire Viscometer for Dilute and Dense Gases. *Int. J. Thermophys.* **19**, 391–401 (1998).
- [21] Wilhelm, J.: Entwicklung eines Viskosimeters mit schwingendem Draht für Untersuchungen an Gasen in größeren Temperatur- und Dichtebereichen - Messungen an Argon, Krypton und Propan. Dissertation, Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock (1998).
- [22] Hurly, J. J.; Gillis, K. A.; Mehl, J. B.; Moldover, M. R.: The Viscosity of Seven Gases Measured with a Greenspan Viscometer. *Int. J. Thermophys.* **24**, 1441–1474 (2003).
- [23] Seibt, D.: Schwingdrahtviskosimeter mit integriertem Ein-Senkkörper-Dichtemessverfahren für Untersuchungen an Gasen in größeren Temperatur- und Druckbereichen. Dissertation, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Rostock (2007).
- [24] Seibt, D.: *Schwingdrahtviskosimeter mit integriertem Ein-Senkkörper-Dichtemessverfahren für Untersuchungen an Gasen in größeren Temperatur- und Druckbereichen*. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 571, VDI-Verlag: Düsseldorf (2008).
- [25] Seibt, D.; Herrmann, S.; Vogel, E.; Bich, E.; Hassel, E.: Simultaneous Measurements on Helium and Nitrogen with a Newly Designed Viscometer-Densimeter over a Wide Range of Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **54**, 2626–2637 (2009).
- [26] Retsina, T.; Richardson, S. M.; Wakeham, W. A.: The Theory of a Vibrating-Rod Densimeter. *Appl. Sci. Res.* **43**, 127–158 (1986).

- [27] Retsina, T.; Richardson, S. M.; Wakeham, W. A.: The Theory of a Vibrating-Rod Viscometer. *Appl. Sci. Res.* **43**, 325–346 (1987).
- [28] Strauß, K.: *Strömungsmechanik: eine Einführung für Verfahrensingenieure*. VCH: Weinheim (1991).
- [29] Danos, M.; Rafelski, J.: *Pocketbook of Mathematical Functions*. Verlag Harri Deutsch: Thun, Frankfurt/Main (1984).
- [30] Chen, S. S.; Wambsganss, M. W.; Jendrzejczyk, J. A.: Added Mass and Damping of a Vibrating Rod in Confined Viscous Fluids. *J. Appl. Mech.* **43**, 325–329 (1976).
- [31] Pearson, J. R. A.: Polymer Flows Dominated by High Heat Generation and Low Heat Transfer. *Polym. Eng. Sci.* **18**, 222–229 (1978).
- [32] Dawe, R. A.: The Slip Correction in Accurate Viscometry. *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1271–1273 (1973).
- [33] Vogel, E.; Bastubbe, E.; Rohde, S.: Kalibrierung eines Quarzglas-Schwingscheibenviskosimeters für Präzisionsmessungen an Gasen und organischen Dämpfen. *Wiss. Z. W.-Pieck-Univ. Rostock* **33** (N8), 34–42 (1984).
- [34] Wilhelm, J.; Vogel, E.: Viscosity Measurements on Gaseous Argon, Krypton, and Propane. *Int. J. Thermophys.* **21**, 301–318 (2000).
- [35] Bich, E.; Hellmann, R.; Vogel, E.: Ab Initio Potential Energy Curve for the Helium Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Helium Gas. II. Thermophysical Standard Values for Low-Density Helium. *Mol. Phys.* **105**, 3035–3049 (2007).
- [36] Brachthäuser, K.; Kleinrahm, R.; Lösch, H. W.; Wagner, W.: *Entwicklung eines neuen Dichtemeßverfahrens und Aufbau einer Hochtemperatur-Hochdruck-Dichtemeßanlage*. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 8, Nr. 371, VDI-Verlag: Düsseldorf (1993).
- [37] Wagner, W.; Brachthäuser, K.; Kleinrahm, R.; Lösch, H. W.: A New, Accurate Single-Sinker Densitometer for Temperatures from 233 to 523 K at Pressures up to 30 MPa. *Int. J. Thermophys.* **16**, 399–411 (1995).
- [38] Lösch, H. W.: *Entwicklung und Aufbau von neuen Magnetschwebwaagen zur berührungslosen Messung vertikaler Kräfte*. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 138, VDI-Verlag: Düsseldorf (1987).
- [39] Klimeck, J.: Weiterentwicklung einer Ein-Senkkörper-Dichtemeßanlage und Präzisionsmessungen der thermischen Zustandsgrößen von Kohlendioxid, Argon, Stickstoff und Methan. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Maschinenbau, Bochum (1997).
- [40] Klimeck, J.; Kleinrahm, R.; Wagner, W.: An Accurate Single-Sinker Densimeter and Measurements of the (p, ρ, T) Relation of Argon and Nitrogen in the Temperature Range from (235 to 520) K at Pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **30**, 1571–1588 (1998).

- [41] Ortiz Vega, D. O.: A New Wide Range Equation of State for Helium-4. Dissertation, Texas A&M University, Office of Graduate Studies, College Station, TX, USA (2013).
- [42] Ortiz Vega, D. O.; Hall, K. R.; Holste, J. C.; Arp, V. D.; Lemmon, E. W.: A New Wide Range Equation of State for Helium-4. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (in Vorbereitung).
- [43] McLinden, M. O.; Lösch-Will, C.: Apparatus for Wide-Ranging, High-Accuracy Fluid (p, ρ, T) Measurements Based on a Compact Two-Sinker Densimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 507–530 (2007).
- [44] Schilling, G.: Vermessung der thermischen Zustandsgrößen von n-Heptan, n-Nonan, 2,4-Dichlortoluol und Brombenzol im Flüssigkeitsgebiet bei Temperaturen von 233,15 K bis 473,15 K und Drücken bis 30 MPa zum Einsatz als Referenzflüssigkeiten für Biegeschwinger-Dichtemessgeräte. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Maschinenbau, Bochum (2006).
- [45] Fujii, K.; Tanaka, M.; Nezu, Y.; Nakayama, K.; Fujimoto, H.; De Bièvre, P.; Valkiers, S.: Determination of the Avogadro Constant by Accurate Measurement of the Molar Volume of a Silicon Crystal. *Metrologia* **36**, 455–464 (1999).
- [46] Physikalisch-Technische Bundesanstalt: *Kalibrierschein 3.33-2008A007/1 Silicium-Senkkörper*. Physikalisch-Technische Bundesanstalt: Braunschweig und Berlin (2008).
- [47] Physikalisch-Technische Bundesanstalt: *Kalibrierschein 3.33-2008A007/2 Gehänge für Silicium-Senkkörper*. Physikalisch-Technische Bundesanstalt: Braunschweig und Berlin (2008).
- [48] Fujii, K.; Waseda, A.; Kuramoto, N.: Development of a Silicon Density Standard and Precision Density Measurements of Solid Materials by Hydrostatic Weighing. *Meas. Sci. Technol.* **12**, 2031–2038 (2001).
- [49] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *DIN EN 10088-1 Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle; Deutsche Fassung EN 10088-1:2005*. Beuth-Verlag: Berlin (2005).
- [50] Cho, J.; Gregory, J. A.; Najafi, K.: Single-Crystal-Silicon Vibratory Cylindrical Rate Integrating Gyroscope (CING). In: *Proceedings of the 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, herausgegeben von: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE): Beijing, China (2011), 2813–2816.
- [51] McCarter, D. R.; Paquin, R. A.: Isotropic Behavior of an Anisotropic Material: Single-Crystal Silicon. In: *Proceedings SPIE, Material Technologies and Applications to Optics, Structures, Components, and Sub-Systems*, herausgegeben von: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE): Bellingham, WA, USA (2013), Bd. 8837, 883707.
- [52] Okada, Y.; Tokumaru, Y.: Precise Determination of Lattice Parameter and Thermal Expansion Coefficient of Silicon between 300 and 1500 K. *J. Appl. Phys.* **56**, 314–320 (1984).

- [53] Okaji, M.: Absolute Thermal Expansion Measurements of Single-Crystal Silicon in the Range 300–1300 K with an Interferometric Dilatometer. *Int. J. Thermophys.* **9**, 1101–1109 (1988).
- [54] Swenson, C. A.: Recommended Values for the Thermal Expansivity of Silicon from 0 to 1000 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12**, 179–182 (1983).
- [55] Lyon, K. G.; Salinger, G. L.; Swenson, C. A.; White, G. K.: Linear Thermal Expansion Measurements on Silicon from 6 to 340 K. *J. Appl. Phys.* **48**, 865–868 (1977).
- [56] Roberts, R. B.: Thermal Expansion Reference Data: Silicon 300–850 K. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, L163–L166 (1981).
- [57] White, G. K.; Minges, M. L.: Thermophysical Properties of Some Key Solids. *Int. J. Thermophys.* **15**, 1333–1343 (1994).
- [58] Watanabe, H.; Yamada, N.; Okaji, M.: Development of a Laser Interferometric Dilatometer for Measurements of Thermal Expansion of Solids in the Temperature Range 300 to 1300 K. *Int. J. Thermophys.* **23**, 543–554 (2002).
- [59] Watanabe, H.; Yamada, N.; Okaji, M.: Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K. *Int. J. Thermophys.* **25**, 221–236 (2004).
- [60] Every, A. G.; McCurdy, A. K.: Second and Higher Order Elastic Constants. In: *Landolt-Börnstein - New Series*, Bd. III/29a, herausgegeben von: Nelson, D. F., Springer-Verlag: Berlin (1992), 1–634.
- [61] Hall, J. J.: Electronic Effects in the Elastic Constants of n-Type Silicon. *Phys. Rev.* **161**, 756–761 (1967).
- [62] GRUPPO LUCEFIN S.P.A.: Technische Datenblätter, Material X6CrNiTi18-10. GRUPPO LUCEFIN: Esine, Italien (2012).
- [63] Docter, A.; Lösch, H. W.; Wagner, W.: *Entwicklung und Aufbau einer Anlage zur simultanen Messung der Viskosität und der Dichte flüssiger Stoffe*. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 494, VDI-Verlag: Düsseldorf (1997).
- [64] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *DIN EN 60751 Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Temperatursensoren (IEC 60751:2008); Deutsche Fassung EN 60751:2008*. Beuth-Verlag: Berlin (2009).
- [65] Seibt, D.; Voß, K.; Herrmann, S.; Vogel, E.; Hassel, E.: Simultaneous Viscosity-Density Measurements on Ethane and Propane over a Wide Range of Temperature and Pressure Including the Near-Critical Region. *J. Chem. Eng. Data* **56**, 1476–1493 (2011).
- [66] Span, R.; Lemmon, E. W.; Jacobsen, R. T.; Wagner, W.; Yokozeki, A.: A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 1361–1433 (2000).

- [67] Bücker, D.; Wagner, W.: A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 205–266 (2006).
- [68] Lemmon, E. W.; McLinden, M. O.; Wagner, W.: Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **54**, 3141–3180 (2009).
- [69] Bücker, D.; Wagner, W.: Reference Equations of State for the Thermodynamic Properties of Fluid Phase *n*-Butane and Isobutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 929–1019 (2006).
- [70] Lemmon, E. W.; Huber, M. L.; McLinden, M. O.: REFPROP: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database 23, Version 9.1. Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (2013).
- [71] Lemmon, E. W.: Private Mitteilung. National Institute of Standards and Technology, Applied Chemicals and Materials Division, Boulder, CO, USA (2013).
- [72] McCarty, R. D.; Arp, V. D.: A New Wide Range Equation of State for Helium. *Adv. Cryo. Eng.* **35**, 1465–1475 (1990).
- [73] Friend, D. G.; Rainwater, J. C.: Transport Properties of a Moderately Dense Gas. *Chem. Phys. Lett.* **107**, 590–594 (1984).
- [74] Rainwater, J. C.; Friend, D. G.: Second Viscosity and Thermal-Conductivity Virial Coefficients of Gases: Extension to Low Reduced Temperature. *Phys. Rev. A* **36**, 4062–4066 (1987).
- [75] Bich, E.; Vogel, E. In: *Transport Properties of Fluids: Their Correlation, Prediction and Estimation*, herausgegeben von: Millat, J.; Dymond, J.; de Castro, C. A. N., Cambridge University Press: Cambridge (1996), Kap. 5.2, 72–82.
- [76] Flynn, G. P.; Hanks, R. V.; Lemaire, N. A.; Ross, J.: Viscosity of Nitrogen, Helium, Neon, and Argon from -78.5° to 100°C below 200 Atmospheres. *J. Chem. Phys.* **38**, 154–162 (1963).
- [77] Gracki, J. A.; Flynn, G. P.; Ross, J.: Viscosity of Nitrogen, Helium, Hydrogen, and Argon from -100 to 25°C up to 150–250 atm. *J. Chem. Phys.* **51**, 3856–3863 (1969).
- [78] Kestin, J.; Paykoç, E.; Sengers, J. V.: On the Density Expansion for Viscosity in Gases. *Physica* **54**, 1–19 (1971).
- [79] Bammert, K.; Klein, R.: Die Transportkoeffizienten der Gasmischungen Helium-Neon, Helium-Stickstoff und Helium-Kohlendioxid im Bereich von 0 bis 1000°C und 1 bis 100 bar. *Atomkernenergie* **26**, 217–228 (1975).
- [80] Arp, V. D.; McCarty, R. D.; Friend, D. G.: Thermophysical Properties of Helium-4 from 0.8 to 1500 K with Pressures to 2000 MPa. NIST Technical Note 1334 (revised), National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, USA (1998).

- [81] El Hawary, T.: Messung der Dichte und Viskosität in der Gasphase von Methan, Stickstoff und Methan-Stickstoff-Gemischen mit einer weiterentwickelten kombinierten Viskositäts-Dichte-Messanlage und einer neuen Viskositätsmessanlage für geringe Gasdichten. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Maschinenbau, Bochum (2009).
- [82] Seibt, D.; Vogel, E.; Bich, E.; Buttig, D.; Hassel, E.: Viscosity Measurements on Nitrogen. *J. Chem. Eng. Data* **51**, 526–533 (2006).
- [83] Lemmon, E. W.; Jacobsen, R. T.: Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air. *Int. J. Thermophys.* **25**, 21–69 (2004).
- [84] Newell, G. F.: Theory of Oscillation Type Viscometers V: Disk Oscillating Between Fixed Plates. *Z. Angew. Math. Phys.* **10**, 160–174 (1959).
- [85] Kestin, J.; Wang, H. E.: Corrections for the Oscillating-Disk Viscometer. *J. Appl. Mech.* **24**, 197–206 (1957).
- [86] Kestin, J.; Leidenfrost, W.; Liu, C. Y.: On Relative Measurements of the Viscosity of Gases by the Oscillating-Disk Method. *Z. Angew. Math. Phys.* **10**, 558–564 (1959).
- [87] Kestin, J.; Shankland, I. R.: A Re-Evaluation of the Relative Measurement of Viscosity with Oscillating-Disk Viscometers. *J. Appl. Math. Phys.* **32**, 533–545 (1981).
- [88] Hurly, J. J.; Moldover, M. R.: Ab Initio Values of the Thermophysical Properties of Helium as Standards. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **105**, 667–688 (2000).
- [89] Kunz, O.; Wagner, W.: The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data* **57**, 3032–3091 (2012).
- [90] Span, R.; Wagner, W.: Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids. *Int. J. Thermophys.* **24**, 41–109 (2003).
- [91] Glos, S.; Kleinrahm, R.; Wagner, W.: Measurement of the (p, ρ, T) Relation of Propane, Propylene, *n*-Butane, and Isobutane in the Temperature Range from (95 to 340) K at Pressures up to 12 MPa Using an Accurate Two-Sinker Densimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **36**, 1037–1059 (2004).
- [92] Boggs, P. T.; Byrd, R. H.; Rogers, J. E.; Schnabel, R. B.: User's Reference Guide for ODRPACK Version 2.01 Software for Weighted Orthogonal Distance Regression, NISTIR 4834. Applied and Computational Mathematics Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (1992).
- [93] Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.: Viscosity Correlation for *n*-Butane in the Fluid Region. *High Temp.-High Press.* **31**, 173–186 (1999).
- [94] Glos, S.; Kleinrahm, R.; Wagner, W.: Corrigendum to “Measurement of the (p, ρ, T) Relation of Propane, Propylene, *n*-Butane, and Isobutane in the Temperature Range

- from (95 to 340) K at Pressures up to 12 MPa Using an Accurate Two-Sinker Densimeter” [J. Chem. Thermodyn. **36** (2004) 1037–1059]. *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 209 (2006).
- [95] Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.: Viscosity Correlation for Isobutane over Wide Ranges of the Fluid Region. *Int. J. Thermophys.* **21**, 343–356 (2000).
- [96] Younglove, B. A.; Ely, J. F.: Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane, and Normal Butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 577–798 (1987).
- [97] Quiñones-Cisneros, S. E.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Stenby, E. H.: The Friction Theory (*F-Theory*) for Viscosity Modeling. *Fluid Phase Equilib.* **169**, 249–276 (2000).
- [98] Quiñones-Cisneros, S. E.; Deiters, U. K.: Generalization of the Friction Theory for Viscosity Modeling. *J. Phys. Chem. B* **110**, 12820–12834 (2006).
- [99] Haynes, W. M.; Goodwin, R. D.: Thermophysical Properties of Normal Butane from 135 to 700 K at Pressures to 70 MPa. NBS Monograph 169, National Bureau of Standards, Boulder, CO, USA (1982).
- [100] Beattie, J. A.; Simard, G. L.; Su, G.-J.: The Compressibility of and an Equation of State for Gaseous Normal Butane. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 26–27 (1939).
- [101] Kay, W. B.: Pressure-Volume-Temperature Relations for *n*-Butane. *Ind. Eng. Chem.* **32**, 358–360 (1940).
- [102] Olds, R. H.; Reamer, H. H.; Sage, B. H.; Lacey, W. N.: Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. XLII. Volumetric Behavior of *n*-Butane. *Ind. Eng. Chem.* **36**, 282–284 (1944).
- [103] Haynes, W. M.: Measurements of Densities and Dielectric Constants of Liquid Normal Butane from 140 to 300 K at Pressures to 35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 801–805 (1983).
- [104] Miyamoto, H.; Watanabe, K.: Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase *n*-Butane. *Int. J. Thermophys.* **22**, 459–475 (2001).
- [105] Gupta, D.; Eubank, P. T.: Density and Virial Coefficients of Gaseous Butane from 265 to 450 K at Pressures to 3.3 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **42**, 961–970 (1997).
- [106] Golovskii, E. A.; Zagoruchenko, V. A.; Mizevich, E. P.: Messung der Dichte von *n*-Butan im Bereich 135,29–273,00 K bis zu Drücken von 608,40 bar. VNIIE Gazprom Depos. No. 50M. (1978) (in Russisch).
- [107] Sychev, V. V.; Vasserman, A. A.; Kozlov, A. D.; Tsymarny, V. A.: *Thermodynamic Properties of Butane*. Begell House: New York (1995).
- [108] Beattie, J. A.; Simard, G. L.; Su, G.-J.: The Vapor Pressure and Critical Constants of Normal Butane. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 24–26 (1939).
- [109] Miyamoto, H.; Uematsu, M.: Measurements of Vapour Pressures and Saturated-Liquid Densities for *n*-Butane at $T = (280 \text{ to } 424) \text{ K}$. *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 827–832 (2007).

- [110] Miyamoto, H.; Uematsu, M.: The (p,ρ,T,x) Properties of $(x_1 \text{ Propane} + x_2 \text{ }n\text{-Butane})$ with $x_1 = (0.0000, 0.2729, 0.5021, \text{ and } 0.7308)$ over the Temperature Range from (280 to 440) K at Pressures from (1 to 200) MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **40**, 240–247 (2008).
- [111] Goodwin, R. D.; Haynes, W. M.: Thermophysical Properties of Isobutane from 114 to 700 K at Pressures to 70 MPa. NBS Technical Note 1051, National Bureau of Standards, Boulder, CO, USA (1982).
- [112] Beattie, J. A.; Edwards, D. G.; Marple, S.: The Compressibility of, and an Equation of State for Gaseous Isobutane. *J. Chem. Phys.* **18**, 127–128 (1950).
- [113] Waxman, M.; Davis, H. A.; Sengers, J. M. H. L.; Klein, M.: The Equation of State of Isobutane: An Interim Assessment. Interagency Report NBSIR 79-1715, National Bureau of Standards, U.S. (1978).
- [114] Waxman, M.: Private Mitteilung an das National Bureau of Standards, Boulder, CO, USA (1980).
- [115] Haynes, W. M.: Measurements of Densities and Dielectric Constants of Liquid Isobutane from 120 to 300 K at Pressures to 35 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **28**, 367–369 (1983).
- [116] Miyamoto, H.; Watanabe, K.: A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Isobutane. *Int. J. Thermophys.* **23**, 477–499 (2002).
- [117] Das, T. R.; Kuloor, N. R.: Thermodynamic Properties of Hydrocarbons: Part II - Isobutane. *Indian J. Technol.* **5**, 40–45 (1967).
- [118] Nieuwoudt, J. C.; Le Neindre, B.; Tufeu, R.; Sengers, J. V.: Transport Properties of Isobutane. *J. Chem. Eng. Data* **32**, 1–8 (1987).
- [119] Waxman, M.; Gallagher, J. S.: Thermodynamic Properties of Isobutane for Temperatures from 250 to 600 K and Pressures from 0.1 to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **28**, 224–241 (1983).
- [120] Beattie, J. A.; Edwards, D. G.; Marple, S.: The Vapor Pressure, Orthobaric Liquid Density, and Critical Constants of Isobutane. *J. Chem. Phys.* **17**, 576–577 (1949).
- [121] Miyamoto, H.; Koshi, T.; Uematsu, M.: Measurements of Saturated-Liquid Densities for Isobutane at $T = (280 \text{ to } 407)$ K. *J. Chem. Thermodyn.* **40**, 1222–1225 (2008).
- [122] Masui, G.; Honda, Y.; Uematsu, M.: Critical Parameters for Isobutane Determined by the Image Analysis. *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 1711–1716 (2006).
- [123] Miyamoto, H.; Uematsu, M.: Measurements of (p,ρ,T) Properties for Isobutane in the Temperature Range from 280 K to 440 K at Pressures up to 200 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 360–366 (2006).
- [124] Wilhelm, J.; Seibt, D.; Vogel, E.; Buttig, D.; Hassel, E.: Viscosity Measurements on Gaseous Ethane. *J. Chem. Eng. Data* **51**, 136–144 (2006).

- [125] Wilhelm, J.; Seibt, D.; Vogel, E.; Buttig, D.; Hassel, E.: Viscosity Measurements on Gaseous Ethane: Re-Evaluation. *J. Chem. Eng. Data* **56**, 1730–1737 (2011).
- [126] Wilhelm, J.; Vogel, E.: Viscosity Measurements on Gaseous Propane. *J. Chem. Eng. Data* **46**, 1467–1471 (2001).
- [127] Wilhelm, J.; Vogel, E.: Viscosity Measurements on Gaseous Propane: Re-Evaluation. *J. Chem. Eng. Data* **56**, 1722–1729 (2011).
- [128] Luettmer-Strathmann, J.: Transport Properties of Fluids and Fluid Mixtures in the Critical Region. Dissertation, University of Maryland, Faculty of the Graduate School, College Park, MD, USA (1994).
- [129] Laesecke, A.; Krauss, R.; Stephan, K.; Wagner, W.: Transport Properties of Fluid Oxygen. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 1089–1122 (1990).
- [130] Scalabrin, G.; Marchi, P.; Span, R.: A Reference Multiparameter Viscosity Equation for Propane with an Optimized Functional Form. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1415–1442 (2006).
- [131] Scalabrin, G.; Marchi, P.; Span, R.: A Reference Multiparameter Viscosity Equation for R134a with an Optimized Functional Form. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 839–868 (2006).
- [132] Quiñones-Cisneros, S. E.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Stenby, E. H.: One Parameter Friction Theory Models for Viscosity. *Fluid Phase Equilib.* **178**, 1–16 (2001).
- [133] Quiñones-Cisneros, S. E.; Zéberg-Mikkelsen, C. K.; Baylaucq, A.; Boned, C.: Viscosity Modeling and Prediction of Reservoir Fluids: From Natural Gas to Heavy Oils. *Int. J. Thermophys.* **25**, 1353–1366 (2004).
- [134] Kamerlingh Onnes, H.: Algemeene Theorie der Vloeistoffen. In: *Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen*, Bd. 21, herausgegeben von: Johannes Müller: Amsterdam (1881), Erster und Zweiter Teil.
- [135] Laesecke, A.: *Viskosität und Wärmeleitfähigkeit als thermodynamische Zustandsgrößen und ihre Darstellung durch Zustandsgleichungen*. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 117, VDI-Verlag: Düsseldorf (1986).
- [136] Laesecke, A.; Stephan, K.: Representation of the Viscosity of Water in Terms of Pressure and Temperature. In: *Proceedings of the 10th International Conference on the Properties of Steam*, herausgegeben von: Sychev, V. V.; Aleksandrov, A. A., International Association for the Properties of Steam, Mir Publishers: Moskau, Russland (1986), Bd. I, 398–414.
- [137] Stephan, K.; Krauss, R.; Laesecke, A.: Viscosity and Thermal Conductivity of Nitrogen for a Wide Range of Fluid States. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 993–1023 (1987).
- [138] Vogel, E.; Küchenmeister, C.; Bich, E.; Laesecke, A.: Reference Correlation of the Viscosity of Propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, 947–970 (1998).

- [139] Chapman, S.; Cowling, T. G.: *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press: Cambridge und New York, 3. Aufl. (1990).
- [140] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2. Aufl. (1964).
- [141] Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A.: *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*. Clarendon Press: Oxford (1981).
- [142] Cohen, E. G. D.: Kinetic Theory of Dense Gases. In: *Lectures in Theoretical Physics*, Bd. IX C, herausgegeben von: Brittin, W. E., Gordon and Breach: New York (1967), 279–333.
- [143] Ernst, M. H.: Formal Theory of Transport Coefficients to General Order in the Density. *Physica* **32**, 209–243 (1966).
- [144] Ernst, M. H.; Haines, L. K.; Dorfman, J. R.: Theory of Transport Coefficients for Moderately Dense Gases. *Rev. Mod. Phys.* **41**, 296–316 (1969).
- [145] Cohen, E. G. D.: On the Statistical Mechanics of Moderately Dense Gases Not in Equilibrium. In: *Lectures in Theoretical Physics*, Bd. VIII A, herausgegeben von: Brittin, W. E., University of Colorado Press: Boulder (1966), 145–181.
- [146] Dorfman, J. R.; Cohen, E. G. D.: Difficulties in the Kinetic Theory of Dense Gases. *J. Math. Phys.* **8**, 282–297 (1967).
- [147] Cohen, E. G. D.: Kinetic Theory of Dense Gases. In: *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, Bd. II, herausgegeben von: Cohen, E. G. D., North Holland Publishing Company: Amsterdam (1968), 228–275.
- [148] Dorfman, J. R.; Cohen, E. G. D.: Velocity-Correlation Functions in Two and Three Dimensions: Low Density. *Phys. Rev. A* **6**, 776–790 (1972).
- [149] Dorfman, J. R.; Cohen, E. G. D.: Velocity-Correlation Functions in Two and Three Dimensions. II. Higher Density. *Phys. Rev. A* **12**, 292–316 (1975).
- [150] Diller, D. E.; van Poolen, L. J.: Measurements of the Viscosities of Saturated and Compressed Liquid Normal Butane and Isobutane. *Int. J. Thermophys.* **6**, 43–62 (1985).
- [151] Küchenmeister, C.; Vogel, E.: The Viscosity of Gaseous *n*-Butane and Its Initial Density Dependence. *Int. J. Thermophys.* **19**, 1085–1097 (1998).
- [152] Küchenmeister, C.; Vogel, E.: The Viscosity of Gaseous Isobutane and Its Initial Density Dependence. *Int. J. Thermophys.* **21**, 329–341 (2000).
- [153] Zéberg-Mikkelsen, C. K.: Viscosity Study of Hydrocarbon Fluids at Reservoir Conditions. Modeling and Measurements. Dissertation, Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering, Lyngby, Dänemark (2001).
- [154] Sage, B. H.; Yale, W. D.; Lacey, W. N.: Effect of Pressure on Viscosity of *n*-Butane and Isobutane. *Ind. Eng. Chem.* **31**, 223–226 (1939).

- [155] Kiran, E.; Sen, Y. L.: High-Pressure Viscosity and Density of *n*-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* **13**, 411–442 (1992).
- [156] Hendl, S.; Millat, J.; Vogel, E.; Vesovic, V.; Wakeham, W. A.; Luettmer-Strathmann, J.; Sengers, J. V.; Assael, M. J.: The Transport Properties of Ethane. I. Viscosity. *Int. J. Thermophys.* **15**, 1–31 (1994).
- [157] Vogel, E.; Jäger, B.; Hellmann, R.; Bich, E.: Ab Initio Pair Potential Energy Curve for the Argon Atom Pair and Thermophysical Properties for the Dilute Argon Gas. II. Thermophysical Properties for Low-Density Argon. *Mol. Phys.* **108**, 3335–3352 (2010).
- [158] Hendl, S.; Vogel, E.: The Viscosity of Gaseous Ethane and Its Initial Density Dependence. *Fluid Phase Equilib.* **76**, 259–272 (1992).
- [159] Vogel, E.: The Viscosity of Gaseous Propane and Its Initial Density Dependence. *Int. J. Thermophys.* **16**, 1335–1351 (1995).
- [160] Kestin, J.; Yata, J.: Viscosity and Diffusion Coefficient of Six Binary Mixtures. *J. Chem. Phys.* **49**, 4780–4791 (1968).
- [161] Kestin, J.; Ro, S. T.; Wakeham, W. A.: Reference Values of the Viscosity of Twelve Gases at 25°C. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2308–2313 (1971).
- [162] Kestin, J.; Khalifa, H. E.; Wakeham, W. A.: The Viscosity of Five Gaseous Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **66**, 1132–1134 (1977).
- [163] Abe, Y.; Kestin, J.; Khalifa, H. E.; Wakeham, W. A.: The Viscosity and Diffusion Coefficients of the Mixtures of Four Light Hydrocarbon Gases. *Physica* **93A**, 155–170 (1978).
- [164] Abe, Y.; Kestin, J.; Khalifa, H. E.; Wakeham, W. A.: The Viscosity and Diffusion Coefficients of the Mixtures of Light Hydrocarbons with Other Polyatomic Gases. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 271–276 (1979).
- [165] Abe, Y.; Kestin, J.; Khalifa, H. E.; Wakeham, W. A.: The Viscosity of Normal Butane, Isobutane and Their Mixtures. *Physica* **97A**, 296–305 (1979).
- [166] Swift, G. W.; Lohrenz, J.; Kurata, F.: Liquid Viscosities Above the Normal Boiling Point for Methane, Ethane, Propane, and *n*-Butane. *AICHE J.* **6**, 415–419 (1960).
- [167] Carmichael, L. T.; Sage, B. H.: Viscosity of Hydrocarbons. *n*-Butane. *J. Chem. Eng. Data* **8**, 612–616 (1963).
- [168] Dolan, J. P.; Starling, K. E.; Lee, A. L.; Eakin, B. E.; Ellington, R. T.: Liquid, Gas and Dense Fluid Viscosity of *n*-Butane. Document No. 7608, American Documentation Institute, Library of Congress, Washington, D. C., USA (1963).
- [169] Dunlop, P. J.: Viscosities of a Series of Gaseous Fluorocarbons at 25°C. *J. Chem. Phys.* **100**, 3149–3151 (1994).

- [170] Gonzalez, M. H.; Lee, A. L.: Viscosity of Isobutane. Document No. 8919, American Documentation Institute, Library of Congress, Washington, D. C., USA (1966).
- [171] Agaev, N. A.; Yusibova, A. D.: Viskosität von Isobutan bei hohen Drücken. *Gazov. Prom.* **14**, 41–43 (1969) (in Russisch).
- [172] Starling, K. E.: Critical Region Viscosity Behavior of Ethane, Propane and *n*-Butane. Master's Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, USA (1960).
- [173] Vesovic, V.; Wakeham, W. A.; Olchowy, G. A.; Sengers, J. V.; Watson, J. T. R.; Millat, J.: The Transport Properties of Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 763–808 (1990).
- [174] McCourt, F. R. W.; Beenakker, J. J. M.; Köhler, W. E.; Kuščer, I.: *Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases*. Bd. I: Dilute Gases. Clarendon Press: Oxford (1990).
- [175] Bock, S.; Bich, E.; Vogel, E.; Dickinson, A. S.; Vesovic, V.: Calculation of the Transport Properties of Carbon Dioxide. I. Shear Viscosity, Viscomagnetic Effects, and Self-Diffusion. *J. Chem. Phys.* **117**, 2151–2160 (2002).
- [176] Hellmann, R.; Bich, E.; Vogel, E.; Dickinson, A. S.; Vesovic, V.: Calculation of the Transport and Relaxation Properties of Methane. I. Shear Viscosity, Viscomagnetic Effects, and Self-Diffusion. *J. Chem. Phys.* **129**, 064302 (2008).
- [177] Hellmann, R.; Bich, E.; Vogel, E.; Dickinson, A. S.; Vesovic, V.: Calculation of the Transport and Relaxation Properties of Dilute Water Vapor. *J. Chem. Phys.* **131**, 014303 (2009).
- [178] Hellmann, R.; Bich, E.; Vogel, E.; Vesovic, V.: *Ab initio* Intermolecular Potential Energy Surface and Thermophysical Properties of Hydrogen Sulfide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13749–13758 (2011).
- [179] Bich, E.; Millat, J.; Vogel, E.: Interatomare Wechselwirkungen in Edelgasen und erweitertes Theorem der übereinstimmenden Zustände. *Wiss. Z. W.-Pieck-Univ. Rostock* **36** (N8), 5–11 (1987).
- [180] Bich, E.; Vogel, E.: The Initial Density Dependence of Transport Properties: Noble Gases. *Int. J. Thermophys.* **12**, 27–42 (1991).
- [181] Iwasaki, H.; Takahashi, M.: Viscosity of Carbon Dioxide and Ethane. *J. Chem. Phys.* **74**, 1930–1943 (1981).
- [182] Hohenberg, P. C.; Halperin, B. I.: Theory of Dynamic Critical Phenomena. *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435–479 (1977).
- [183] Bhattacharjee, J. K.; Ferrell, R. A.; Basu, R. S.; Sengers, J. V.: Crossover Function for the Critical Viscosity of a Classical Fluid. *Phys. Rev. A* **24**, 1469–1475 (1981).
- [184] Sengers, J. V.; Luettmer-Strathmann, J. In: *Transport Properties of Fluids: Their Correlation, Prediction and Estimation*, herausgegeben von: Millat, J.; Dymond, J.; de Castro, C. A. N., Cambridge University Press: Cambridge (1996), Kap. 6, 113–137.

- [185] Hao, H.; Ferrell, R. A.; Bhattacharjee, J. K.: Critical Viscosity Exponent for Classical Fluids. *Phys. Rev. E* **71**, 021201 (2005).
- [186] Berg, R. F.; Moldover, M. R.; Zimmerli, G. A.: Frequency-Dependent Viscosity of Xenon Near the Critical Point. *Phys. Rev. E* **60**, 4079–4098 (1999).
- [187] Olchowy, G. A.; Sengers, J. V.: Crossover from Singular to Regular Behavior of the Transport Properties of Fluids in the Critical Region. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 15–18 (1988).
- [188] Luettmer-Strathmann, J.; Sengers, J. V.; Olchowy, G. A.: Non-Asymptotic Critical Behavior of the Transport Properties of Fluids. *J. Chem. Phys.* **103**, 7482–7501 (1995).
- [189] Sakonidou, E. P.; van den Berg, H. R.; Sengers, J. V.; Millat, J.; Vesovic, V.; Nagashima, A.; Dymond, J. H.; Krauss, R.; Stephan, K. In: *Transport Properties of Fluids: Their Correlation, Prediction and Estimation*, herausgegeben von: Millat, J.; Dymond, J.; de Castro, C. A. N., Cambridge University Press: Cambridge (1996), Kap. 14, 311–387.
- [190] Vesovic, V.; Wakeham, W. A.; Luettmer-Strathmann, J.; Sengers, J. V.; Millat, J.; Vogel, E.; Assael, M. J.: The Transport Properties of Ethane. II. Thermal Conductivity. *Int. J. Thermophys.* **15**, 33–66 (1994).
- [191] Berg, R. F.; Moldover, M. R.: Critical Exponent for the Viscosity of Carbon Dioxide and Xenon. *J. Chem. Phys.* **93**, 1926–1938 (1990).
- [192] Sengers, J. V.; Perkins, R. A.; Huber, M. L.; Friend, D. G.: Viscosity of H₂O in the Critical Region. *Int. J. Thermophys.* **30**, 374–384 (2009).
- [193] Huber, M. L.; Perkins, R. A.; Laesecke, A.; Friend, D. G.; Sengers, J. V.; Assael, M. J.; Metaxa, I. N.; Vogel, E.; Mareš, R.; Miyagawa, K.: New International Formulation for the Viscosity of H₂O. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**, 101–125 (2009).
- [194] Kestin, J.; Ro, S. T.; Wakeham, W. A.: Viscosity of the Noble Gases in the Temperature Range 25–700°C. *J. Chem. Phys.* **56**, 4119–4124 (1972).
- [195] Küchenmeister, C.: Modellierung der Viskositätszustandsflächen von Methan, Propan, n-Butan und Isobutan – Viskositätsmessungen an Erdgasen, ausgewählten Komponenten und einer binären Mischung. Dissertation, Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock (2000).
- [196] Vogel, E.: Private Mitteilung. Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock (2013).