

Reprinted from
PROGRESS IN HEAT AND MASS TRANSFER VOL.2

Edited by
THOMAS F. IRVINE AND WARREN E. IBELE

PERGAMON PRESS – OXFORD & NEW YORK – 1971

DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER OBERFLÄCHENSPIGUNG INSBESONDERE IM KRITISCHEN GEBIET†

U. GRIGULL und J. STRAUB

München

Abstract. The Eötvös-line and the equation of van der Waals can be regarded as parts of a more general connection between surface tension σ and temperature T . The authors' measurements of σ in the critical region of CO_2 and CF_3Cl are compared with measurements by other authors on different substances. In particular the run of the σ , T -curve in the critical region is discussed.

Zusammenfassung. Die Eötvössche Gerade und die Gleichung von van der Waals können als Teile eines allgemeineren Zusammenhanges der Oberflächenspannung σ mit der Temperatur T aufgefasst werden. Eigene Messungen von σ im kritischen Gebiet von CO_2 und CF_3Cl werden mit Messungen anderer Autoren an verschiedenen Stoffen verglichen. Dabei wird insbesondere der σ , T -Verlauf im kritischen Gebiet diskutiert.

Formelzeichen

A	Arbeit.
a	Laplace-Konstante Gl. (15).
F	freie Energie, Helmholtz-Funktion.
g	Fallbeschleunigung.
h	kapillare Steighöhe.
m, n, p	Exponenten.
O	Oberfläche.
r	Radius der Kapillare.
S	Entropie.
s	Oberflächenentropie.
T	thermodynamische Temperatur.
T_k	kritische Temperatur.
T_T	Tripelpunkttemperatur.
T_W	Temperatur des Wendepunktes.
U	innere Energie.
u	Oberflächenenergie.
V_m	molares Volumen.
θ	$= 1 - \vartheta = 1 - T/T_k$.
ϑ	$= T/T_k$ reduzierte Temperatur.

† Presented at the 7th International Conference on the Properties of Steam, Tokyo, Japan, September 1968.

ρ	Dichte.
τ	Temperaturdifferenz in Gl. (1).
σ	Oberflächenspannung.

1. Die Beziehungen von v. Eötvös und van der Waals

Untersuchungen über die Oberflächenspannung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur sind in letzter Zeit wiederum sehr aktuell geworden. Seitens der physikalischen Forschung liegt der Schwerpunkt dabei in der Aufklärung der Struktur der Flüssigkeiten und der Nachprüfung theoretischer Ansätze. Für den Ingenieur ist die Kenntnis der Oberflächenspannung notwendig zum Verständnis und zur Vorausberechnung der Siedevorgänge. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und ihrem eigenen Dampf.

Die wohl älteste Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung σ wurde von v. Eötvös [1] in der Form einer Geraden angegeben, für die Ramsay und Shields [2] die Beziehung

$$\sigma = E(T_k - T - \tau) \quad (1)$$

vorschlugen, in der T_k die kritische Temperatur bedeutet und τ eine Temperaturdifferenz von 6–8 grad ist, um die T_k vermindert werden muß, um Gl. (1) den Meßwerten anzupassen. Gl. (1) wird auch in der Form

$$\sigma V_m'^{2/3} = k(T_k - T - \tau) \quad (2)$$

geschrieben mit V_m' als dem molaren Volumen der gesättigten Flüssigkeit. Bei Gültigkeit des Korrespondenzprinzips sollte k eine universelle Konstante sein. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf das Korrespondenzprinzip nicht eingegangen. Gl. (1) ist für viele Stoffe in gewissen Temperaturbereichen experimentell befriedigend bestätigt und dient auch heute noch als brauchbare Interpolationsgleichung.

Gl. (1) verliert aber in der Nähe der kritischen Temperatur T_k ihre Gültigkeit, da sie dort den Forderungen der Thermodynamik widerspricht. Hierauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Van der Waals [3] hat eine Beziehung in der Form

$$\sigma = \sigma^*(1 - \vartheta)^n = \sigma^*\theta^n \quad (3)$$

vorgeschlagen, in der $\vartheta = T/T_k$ die reduzierte Temperatur bedeutet und $\theta = 1 - T/T_k$ ist. Für die unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes leitete van der Waals theoretisch den Wert $n = 1,5$ ab.

Gl. (3) wurde von verschiedenen Autoren geprüft und verbessert. Ferguson und Kennedy [4] fanden für eine große Zahl organischer Substanzen Werte von n zwischen 1,15 und 1,27, während Guggenheim [5] für Argon, Stickstoff, Sauerstoff und Neon den konstanten Wert $n = 11/9 = 1,222$ vorschlug. Widom [6] greift die Theorie von van der Waals, die bereits von Cahn und Hilliard [7] neu formuliert wurde, wieder auf. Er setzt die Dicke der Phasentrennschicht gleich der molekularen Korrelationslänge und erhält, je nach dem für die Flüssigkeit verwendeten Modell, Werte des Exponenten n in Gl. (3) von 1,20 bis 1,29.

Wir haben also den merkwürdigen Tatbestand zu verzeichnen, dass die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung durch zwei einander widersprechende Gleichungstypen, nämlich Gl. (1) und Gl. (3), für viele Stoffe jeweils in recht großen Temperaturbereichen, befriedigend wiedergegeben werden kann. Das lässt vermuten, daß beide Gleichungen Teile eines allgemeineren, thermodynamisch begründeten Zusammenhanges [8] sind. Hierauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Ferner werden eigene Messungen der Oberflächenspannung an Kohlendioxid und Trifluormonochlormethan (CF_3Cl) mitgeteilt, die bis zur Nähe des kritischen Punktes durchgeführt wurden. Für diese beiden Stoffe liegen auch optische Dichtemessungen im kritischen Gebiet vor [9]. Die gemessenen Werte der Oberflächenspannung werden mit älteren Werten aus der Literatur verglichen.

2. Thermodynamische Beziehungen

Zur thermodynamischen Behandlung von Grenzflächenphänomenen gibt es drei Möglichkeiten:

- Man kann die Grenzfläche als mathematische Trennfläche zwischen den Phasen ansehen, an der sich die Zustandsgrößen sprunghaft ändern können.
- Man kann die Grenzfläche als eigene Phase endlicher Dicke mit einer eigenen Zustandsgleichung betrachten.
- Man kann das System als Ganzes betrachten mit der Besonderheit, daß auch durch Veränderung der Grenzfläche Arbeit über die Systemgrenze wandern kann.

Wir werden uns im folgenden der an dritter Stelle genannten Methode bedienen. Die Oberfläche O bekommt dann den Rang einer extensiven Arbeitsvariablen, deren konjugierte intensive Größe die Oberflächenspannung σ ist. Zur Vergrößerung von O um dO ist dem System die Arbeit

$$dA = \sigma dO \quad (4)$$

zuzuführen. Ist das System geschlossen und werden keine weiteren Arbeiten übertragen, so lautet die Hauptgleichung der Thermodynamik

$$dU = T dS + \sigma dO \quad (5)$$

mit U als der inneren Energie und S als der Entropie des Gesamtsystems. Differenziert man Gl. (5) bei konstanter Temperatur T nach der Oberfläche O , so erhält man

$$\left(\frac{\partial U}{\partial O}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_T + \sigma. \quad (6)$$

Wir führen die oberflächenbezogenen Größen

$$u = (\partial U / \partial O)_T \quad \text{und} \quad s = (\partial S / \partial O)_T$$

ein, die wir Oberflächenenergie u und Oberflächenentropie s nennen. Das sind nach ihrer Definition die Änderungen von U und S des Gesamtsystems bei der isothermen Änderung der Oberfläche. Mit diesen Größen lautet Gl. (6)

$$u = Ts + \sigma. \quad (7)$$

Durch Vergleich mit der Definitionsgleichung der freien Energie F (Helmholtz-Funktion)

$$U = TS + F \quad (8)$$

wird deutlich, daß die Oberflächenspannung σ auch als freie Oberflächenenergie gemäss der Gleichung

$$\sigma = (\partial F / \partial O)_T \quad (9)$$

aufgefasst werden kann. Das vollständige Differential der freien Energie nach Gl. (8) lautet unter Benutzung von Gl. (5)

$$dF = \sigma dO - S dT. \quad (10)$$

Differenziert man die rechte Seite dieser Gleichung kreuzweise, so erhält man eine Gleichung, die der dritten Maxwell-Beziehung [10] analog ist

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_O = - \left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_T = -s. \quad (11)$$

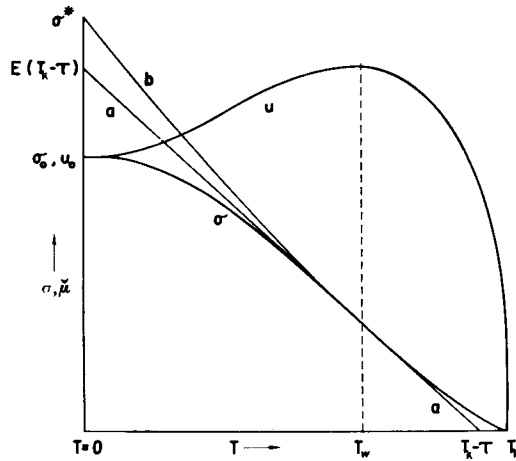
Eliminiert man die Oberflächenentropie s nach Gl. (11) aus Gl. (7), so entsteht die von Lord Kelvin angegebene Beziehung

$$u = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (12)$$

wenn wir, wie auch im folgenden, den Index O weglassen und totale Differentialzeichen benutzen. Die Differentiation von Gl. (12) nach T ergibt die Beziehung

$$\frac{du}{dT} = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2}. \quad (13)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen läßt sich ein idealisiertes σ, T -Diagramm aufstellen, da



BLD 1. Idealisierter Verlauf der Oberflächenspannung σ und der Oberflächenenergie u als Funktion der Temperatur T . a , bedeutet die Eötvösk-Gerade Gl. [1]; b , die von der Waals-Gleichung [3]. (Nicht maßstäblich.)

sowohl am kritischen Punkt ($T = T_k$) wie am absoluten Nullpunkt ($T = 0$) thermodynamische Beziehungen existieren.

Bei Annäherung an den kritischen Punkt werden die beiden Phasen immer ähnlicher, so daß dort sowohl die Oberflächenspannung σ wie die Oberflächenenergie u verschwinden müssen. Nach Gl. (12) muss dann auch $(d\sigma/dT)_k$ Null werden.

Am absoluten Nullpunkt hängt nach dem Nernstschen Wärmesatz die Systementropie S nur noch von der Temperatur ab. Sie kann also durch eine isotherme Oberflächenänderung nicht beeinflusst werden, so daß nach Gl. (11) gelten muß

$$\lim_{T \rightarrow 0} (d\sigma/dT) = 0. \quad (14)$$

Ausserdem müssen bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt nach Gl. (12) $u = \sigma$

und nach Gl. (13) $du/dT = 0$ werden. Hierauf hat bereits Nernst [11] aufmerksam gemacht. Gl. (14) ist für die Helium-Nuklide He^3 und He^4 experimentell bestätigt worden [12–14].

Für einen Stoff, der von $T \approx 0$ bis $T = T_k$ flüssig ist, könnten die Oberflächenspannung σ und die Oberflächenenergie u etwa den in Bild 1 dargestellten Temperaturverlauf haben. Das wichtigste Ergebnis dieser Betrachtung ist, daß mindestens ein Wendepunkt der σ , T -Kurve und daher nach Gl. (13) mindestens ein Extremwert der u , T -Kurve auftreten müssen. Ob der zu erwartende Wendepunkt (bei der Temperatur T_w nach Bild 1) im Bereich der flüssigen Phase, also zwischen der Temperatur des Tripelpunktes T_T und der kritischen Temperatur T_k liegt, kann nicht aus thermodynamischen Betrachtungen entschieden werden.

In Bild 1 sind ferner die Eötvössche Gerade nach Gl. (1) (Gerade a) und die parabelähnliche Kurve von van der Waals nach Gl. (3) (Kurve b) eingetragen. Die Eötvössche Gerade a ist danach eine Approximation an die Wendetangente der wirklichen σ , T -Kurve und wird in umso größerem Temperaturbereich brauchbar sein, je stärker die σ , T -Kurve gestreckt ist. Die Umgebung des kritischen Punktes ist in jedem Fall auszunehmen.

Die parabelähnliche Kurve b in Bild 1 nach van der Waals ist eine Approximation an die wirkliche σ , T -Kurve im kritischen Gebiet. Sie kann, auch mit konstantem Wert des Exponenten n nach Gl. (3), bis fast zur Temperatur des Tripelpunktes T_T brauchbar sein, sofern $T_T > T_w$ ist. In diesem Fall wird kein Wendepunkt der σ , T -Kurve beobachtet. Wendepunkte der σ , T -Kurve sind bisher für Wasser [15] und einige andere assoziierende Flüssigkeiten wie Essigsäure, Äthylalkohol [2] gefunden worden.

3. Experimentelle Methode

Die Oberflächenspannung im kritischen Gebiet von Kohlendioxid und Trifluormonochlormethan wurde nach der Kapillarmethode gemessen. Ein Satz von drei ausgesuchten Glaskapillaren war in einer druckfesten, beidseitig mit Fenstern versehenen Küvette befestigt. Die Durchmesser der Kapillaren waren vorher durch Auswägen mit Quecksilber mit einer Unsicherheit von etwa 0,5% bestimmt. Durch Heben und Senken des Flüssigkeitsspiegels konnten keine größeren örtlichen Abweichungen des Durchmessers vom Mittelwert als 0,5% festgestellt werden. Die beiden Sätze der Kapillaren hatten folgende Radien:

$$\text{für CO}_2: \quad r_1 = 0,0499 \text{ mm}; \quad r_2 = 0,0770 \text{ mm}; \quad r_3 = 0,1460 \text{ mm}.$$

$$\text{für CF}_3\text{Cl}: \quad r_1 = 0,0509 \text{ mm}; \quad r_2 = 0,0770 \text{ mm}; \quad r_3 = 0,1442 \text{ mm}.$$

Die Steighöhen wurden mit dem Kathetometer mit einer Unsicherheit von etwa 0,01 mm bestimmt. Zwischen den drei gemessenen Steighöhen wurden die drei Höhendifferenzen Δh_{12} , Δh_{13} , Δh_{23} gebildet und zur Auswertung benutzt. Die Temperatur der Küvette konnte praktisch beliebig lange konstant gehalten werden mit Schwankungen unterhalb 0,005 grd. Die Küvettentemperatur selbst wurde mit Thermoelementen mit einer Unsicherheit von etwa $\pm 0,004$ grd gemessen. Das verwendete CO_2 hatte nach Angaben der Lieferfirma eine Reinheit von 99,99% und wurde beim Einfüllen in einem mit Blaugel, Calciumchlorid und Phosphorpentoxid gefüllten Gefäß nachgetrocknet. Bei Versuchen mit einem mit 1,2% Wasser und Luft verunreinigten Kohlendioxid fielen die gemessenen a^2 -Werte in der Nähe des kritischen Punktes mit denen des reinen CO_2

zusammen, lagen bei tieferen Temperaturen aber etwas höher. Das verwendete CF_3Cl hatte technische Reinheit von 99,34% und war mit 0,07% Luft und 0,59% anderen fluorierten Kohlenwasserstoffen vermischt.

Die Steighöhen wurden in Temperaturstufen von Grad zu Grad gemessen, in der Nähe des kritischen Punktes in engerer Stufung. Es wurde bei fallender Temperatur gemessen, da beim Aufheizen gelegentlich Dampfbläschen in den Kapillaren auftraten, die auch nach Stunden nicht verschwanden. Nach jeder Temperaturänderung wurde in der Nähe der kritischen Temperatur 3 Stunden gewartet, wobei bereits nach 1 Stunde keine meßbaren Spiegeländerungen mehr zu beobachten waren. Einige Grad unterhalb T_k wurde die Wartezeit auf 2 Stunden verkürzt. Die Messungen konnten bei CO_2 bis $T_k - 0,4$ grd, bei CF_3Cl bis $T_k - 1$ grd erstreckt werden. Dem entsprachen Höhendifferenzen von 0,15 bis 0,3 mm.

4. Meßergebnisse

Die Kapillarmethode liefert nicht unmittelbar die Oberflächenspannung σ , sondern zunächst die Laplace-Konstante a , definiert durch die Gleichung

$$a = \sqrt{\left[\frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')} \right]} \quad (15)$$

mit g als der Fallbeschleunigung und ρ' und ρ'' als den Sättigungsdichten der Flüssigkeit und des Dampfes. Bedeuten h die kapillare Steighöhe und r den Kapillarenradius, so erhält man die bekannte Beziehung

$$a^2 = \frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')} = hr \quad (16)$$

wenn in erster Näherung die Flüssigkeitsoberfläche als eben angenommen wird. Den Einfluss des gekrümmten Meniskus erhält man aus der Lösung der Differentialgleichung für die Oberfläche nach Bashforth und Adams [16]. Hierbei erscheint als (nicht gemessener) Parameter der Krümmungsradius b des Meniskus an seiner tiefsten Stelle, der in der Form $r/b = f(r/a)$ einer von Sugden [17] mitgeteilten Tabelle mit einem zunächst geschätzten Wert von a zu entnehmen ist. Dieser geschätzte Wert von a wird dann durch Iteration schrittweise verbessert. Die kapillare Steighöhe h ist am tiefsten Punkt des Meniskus zu messen. Der Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Kapillarenwand ist zu Null angenommen. Diese Annahme wird auch durch Untersuchungen von Sell [18] und Neumann und Sell [19] gerechtfertigt, die durch Auswertung zahlreicher Messungen fanden, daß für $\sigma < 17,5$ dyn/cm ein Randwinkel Null zu erwarten ist. Für die Nähe des kritischen Zustandes liegen bisher keine Beobachtungen über den Randwinkel vor.

Aus den gemessenen Höhendifferenzen Δh in den drei Kapillaren läßt sich die Laplace-Konstante a durch die für Δh_{12} als Beispiel angeschriebene Gleichung

$$a_{12}^2 = \frac{\Delta h_{12}}{(1/b_1) - (1/b_2)} \quad (17)$$

berechnen, in der b_1 und b_2 durch das oben geschilderte Iterationsverfahren gewonnen wurden. Die drei für jede Temperatur bestimmten a^2 -Werte wurden linear gemittelt, da keine systematischen Abweichungen zu beobachten waren.

Die Ergebnisse dieser Auswertung für CO_2 und CF_3Cl sind in Tabelle I zusammengestellt. Zur Berechnung der Oberflächenspannung σ wurden die von Straub [9]

gemessenen Dichtewerte ρ' und ρ'' verwendet, die durch folgende Interpolationsgleichung am besten wiedergegeben werden konnten, die bis $\theta = 10^{-5}$ gültig ist:

$$\frac{\rho' - \rho''}{\rho_k} = B \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^m = B\theta^m. \tag{18}$$

Die verwendeten Konstanten hatten folgende Werte:

	CO ₂	CF ₃ Cl
ρ_k	0,4655 (g/cm ³)	0,581 (g/cm ³)
B	3,925	3,875
m	0,348	0,348

TABELLE I
 CO₂/t_k = 31,03°C CF₃Cl/t_k = 28,53°C

<i>t</i> (°C)	<i>a</i> ² (mm ²)	σ (dyn/cm)	<i>t</i> (°C)	<i>a</i> ² (mm ²)	σ (dyn/cm)
5,00	0,963	3,67	4,93	0,447	2,03
6,02	0,925	3,48	5,97	0,427	1,91
7,03	0,888	3,29	7,04	0,407	1,79
8,03	0,853	3,11	8,10	0,388	1,68
9,06	0,817	2,94	9,10	0,370	1,57
10,02	0,782	2,76	9,91	0,354	1,48
11,09	0,744	2,58	10,94	0,336	1,38
12,02	0,712	2,43	11,95	0,316	1,27
13,01	0,675	2,26	13,01	0,299	1,17
14,01	0,642	2,11	14,05	0,280	1,07
14,99	0,607	1,95	14,96	0,261	0,979
15,97	0,572	1,80	15,94	0,243	0,888
16,93	0,538	1,65	16,95	0,224	0,794
17,91	0,503	1,51	17,98	0,205	0,704
18,94	0,464	1,35	18,96	0,188	0,625
20,00	0,426	1,20	19,93	0,168	0,538
20,98	0,390	1,07	20,99	0,149	0,456
21,93	0,355	0,938	21,99	0,129	0,375
22,97	0,319	0,808	23,06	0,109	0,298
23,99	0,281	0,678	23,96	0,0907	0,233
24,96	0,245	0,562	24,98	0,0718	0,169
26,01	0,206	0,443	25,45	0,0617	0,138
26,99	0,168	0,335	25,97	0,0522	0,109
27,47	0,148	0,282	26,47	0,0421	0,0819
28,00	0,129	0,233	27,01	0,0313	0,0549
28,46	0,111	0,189	27,48	0,0212	0,0350
28,96	0,0903	0,143			
29,47	0,0677	0,0970			
29,91	0,0496	0,0619			
30,13	0,0399	0,0471			
30,30	0,0302	0,0339			
30,64	0,0160	0,0141			

Die Werte B und m konnten im ganzen Temperaturbereich der Messungen der Oberflächenspannung als unabhängig von der Temperatur angesehen werden. Für die Fallbeschleunigung wurde der lokale Wert $g = 9,80733 \text{ m/s}^2$ verwendet.

Die gemessenen Werte für a^2 sind zusammen mit Werten aus der Literatur in Bild 2 als Funktion von $\theta = 1 - T/T_k$ im doppellogarithmischen Maßstab dargestellt. Es handelt sich um Messungen an Argon und Stickstoff nach [20] und [21], an Xenon nach [22], Tetrachlorkohlenstoff und Benzol nach [2], Helium nach [12], Wasser nach [16].

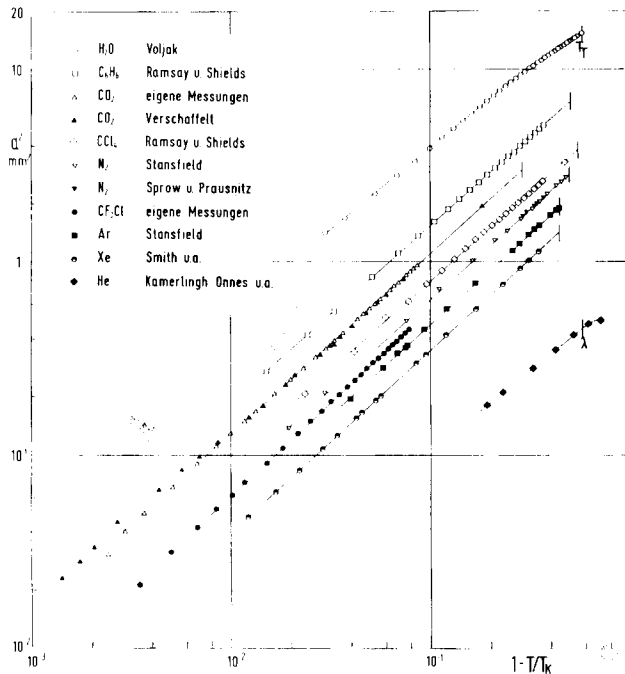


BILD 2. Verlauf gemessener Werte der Laplace-Konstanten a^2 über $\theta = 1 - T/T_k$ nach verschiedenen Autoren. T_T , Tripelpunkttemperatur; λ , λ -Punkt des He^4 .

Für $\theta > 10^{-2}$ ergeben sich—mit Wasser als der einzigen Ausnahme—im Rahmen der Meßgenauigkeit gerade Linien, die nach rechts durch den Tripelpunkt (T_T) begrenzt werden. Für Helium ist die Temperatur des λ -Punktes als Grenze angegeben. Für $\theta < 10^{-2}$ liegen außer den hier mitgeteilten Ergebnissen nur noch Meßwerte von Verschaffelt [23] an CO_2 vor.

Unsere Meßwerte für CF_3Cl ergeben auch für $\theta < 10^{-2}$ geradlinigen Verlauf. Die Meßwerte an CO_2 weichen für $\theta < 10^{-2}$ von der Geraden um etwa den gleichen Betrag nach unten ab wie die Werte von Verschaffelt nach oben.

Für die kritische Temperatur von CO_2 wurde in beiden Fällen der von Straub [9] gemessene Wert $t_k = (31,03 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ verwendet, da Verschaffelt keinen Wert der kritischen Temperatur angibt. Der genannte Wert für t_k wurde auch bei den hier mitgeteilten Versuchen bestätigt. Eine Änderung von t_k um jeweils $0,05 \text{ grd}$ würde genügen, um beide Meßreihen mit der Geraden zur Deckung zu bringen. Jedoch wurden

von uns weder diese noch andere Korrekturen angebracht, sondern die Meßwerte wurden so verwendet, wie sie veröffentlicht sind.

Die Schwierigkeiten der Messung wachsen für $\theta < 10^{-2}$ beträchtlich. Die zu messenden Steighöhen liegen im Bereich von 0,1 bis 0,2 mm. Eine systematische Abweichung in Richtung kleinerer Steighöhen könnte durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen werden, die den Randwinkel erhöhen. Derartige Verunreinigungen könnten sich im Laufe der Vorversuche in den Kapillaren angesammelt haben. Für CF_3Cl wurden frische Kapillaren verwendet.

Der Verlauf der a^2, θ -Kurve für CO_2 läßt sich nach den bisher vorliegenden Ergebnissen im Bereich $10^{-3} < \theta < 10^{-2}$ nicht mit Bestimmtheit angeben, ein geradliniger Verlauf ist aber nicht ausgeschlossen. Ein solcher Verlauf, der für $\theta > 10^{-2}$ experimentell gesichert erscheint, würde der Gleichung

$$a^2 = a_0^2(1 - T/T_k)^p = a_0^2 \theta^p \tag{19}$$

entsprechen. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Werte a_0^2

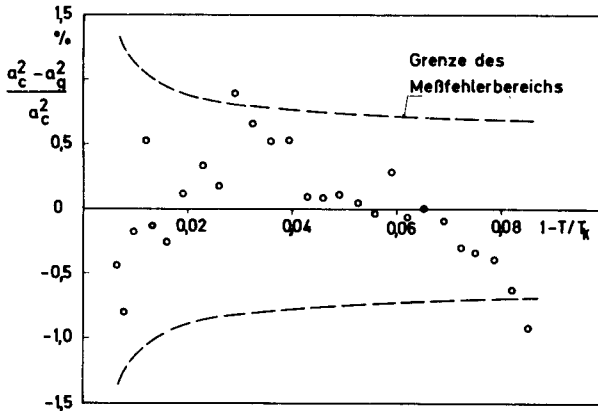


BILD 3. Relative Abweichungen der gemessenen Werte von a^2 gegenüber der Ausgleichskurve Gl. [19] für CO_2 . a_c^2 , berechneter Wert; a_g^2 gemessener Wert.

und p für CO_2 und CF_3Cl bestimmt, wobei für CO_2 die letzten 5 Meßpunkte im Bereich der kleinsten θ -Werte ausgeschieden wurden. Wir erhielten

für CO_2 : $a_0^2 = 9,4565 \text{ mm}^2$; $p = 0,933$; mittlere Abweichung 0,4%

für CF_3Cl : $a_0^2 = 5,3309 \text{ mm}^2$; $p = 0,972$; mittlere Abweichung 0,7%

Die relativen Abweichungen der an CO_2 gemessenen Werte von der Ausgleichskurve nach Gl. (19) sind in Bild 3 dargestellt. Hier bedeutet a_c^2 den nach Gl. (19) berechneten Wert und a_g^2 den gemessenen Wert. Die Abweichungen liegen unter 1%. Die beiden gestrichelten Kurven in Bild 3 sind die Fehlergrenzen bei einer Meßunsicherheit der Steighöhe um $\pm 0,005 \text{ mm}$ und des Kapillarenradius um $\pm 0,25\%$. Bis auf zwei Werte liegen alle innerhalb dieser Grenzen, wobei wiederum die letzten fünf Werte im kritischen Bereich unberücksichtigt blieben.

Berechnet man aus der Laplace-Konstanten a nach Gl. (15) die Oberflächenspannung σ und benutzt für a^2 die Gl. (19) und die Dichtedifferenz $\rho' - \rho''$ die Gl. (18), so erhält man die Beziehung

$$\sigma = \sigma^* \theta^{m+p} = \sigma^* \theta^n \quad (20)$$

mit dem Exponenten $n = m+p$ und mit $\sigma^* = a_0^2 g \rho_k B/2$.

Das ist eine Beziehung vom Typ der van der Waals-Gleichung (3). Für die hier mitgeteilten Meßwerte erhielten wir:

$$\text{für CO}_2: \quad \sigma^* = 84,721 \text{ dyn/cm}; \quad n = 1,281$$

$$\text{für CF}_3\text{Cl}: \quad \sigma^* = 58,843 \text{ dyn/cm}; \quad n = 1,320$$

Die Ableitung von Gl. (20) zeigt folgendes:

Betrachtet man eine Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung σ vom van der Waals-Typ als gültig bis zur kritischen Temperatur ($\theta = 0$) und benutzt man Gl. (18) als Interpolationsbeziehung für die Dichtedifferenz $\rho' - \rho''$ als Funktion der Temperatur im kritischen Gebiet, so muss auch Gl. (19) gelten. Die Werte für a^2 in Bild 2 müßten demnach geradlinig bis zur kritischen Temperatur verlaufen. Unsere Messungen im Bereich $\theta < 10^{-2}$ zeigen, daß ein solcher Verlauf nicht ausgeschlossen, aber z.Zt. experimentell auch noch nicht vollständig gesichert ist.

TABELLE 2

Stoff	T_c in °K	m	n	Referenz
Argon	150,7	0,341	1,281	[20]
Argon	150,72	0,341	1,277	[21]
Stickstoff	126,0	0,317	1,247	[20]
Stickstoff	126,23	0,317	1,232	[21]
Xenon	289,74	0,345	1,290	[24]
Xenon	289,74	0,345	1,287	[22]
Kohlendioxid	304,18	0,348	1,281	diese Arbeit
Trifluormonochlormethan	301,68	0,348	1,320	diese Arbeit

Tabelle 2 zeigt die von Smith [22] mitgeteilten Werte für die Exponenten m nach Gl. (18) und n nach Gl. (20) mit Ergänzung durch unsere eigenen Messungen. Die Werte $n = 1,5$ nach van der Waals [3] und $n = 1,222$ nach Guggenheim [5] werden nicht bestätigt. Der von Widom [6] mitgeteilte Wert $n = 1,28$ für ein dreidimensionales Gittermodell der Flüssigkeit paßt verhältnismäßig gut zu den gemessenen Werten. Damit im kritischen Punkt ($\theta = 0$) $d\sigma/dT = 0$ wird, muß $n > 1$ sein, was für alle Stoffe der Tabelle 2 der Fall ist. Die zweite Ableitung $d^2\sigma/dT^2$ nimmt im kritischen Punkt für Wasser sehr hohe Werte an [8], möglicherweise den Wert unendlich. Dazu müßte $n < 2$ sein, was für die Stoffe der Tabelle 2 ebenfalls zutrifft.

Für andere Stoffe z.B. für Wasser, ist der Exponent n nach Gl. (20) über einen größeren Temperaturbereich nicht konstant, wie es in Bild 4 nach Messungen von Voljak [15] gezeigt ist. Im kritischen Bereich scheint n einen konstanten Wert anzunehmen, hier $n \approx 1,195$, jedoch fehlt für die unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes noch die experimentelle Bestätigung. Die aus einer Interpolationsgleichung für die σ, T -Kurve für Wasser [8] folgenden n -Werte sind ebenfalls in Bild 4 eingetragen. Für die unmittelbare

Umgebung des kritischen Punktes ist diese Gleichung nicht anwendbar, da sie aus Gründen der Einfachheit für $d^2\sigma/dT^2$ im kritischen Punkt keinen extrem hohen Wert ergibt.

Der Verlauf des Exponenten n nach Gl. (20) für andere assoziierende Stoffe liess sich aus mitgeteilten Meßwerten [2] wegen zu starker Streuung nicht einwandfrei angeben. Auch hier sind weitere Messungen, insbesondere im kritischen Gebiet erforderlichlich.

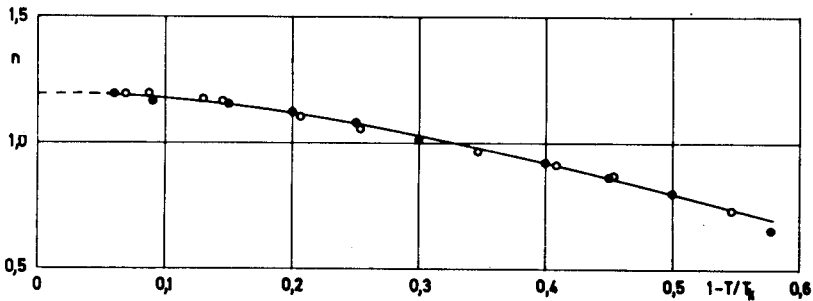


BILD 4. Werte des Exponenten n nach Gl. [20] für Wasser. ● ermittelt aus Werten von Voljak. ○ ermittelt aus Gleichung Grigull-Bach.

5. Abschliessende Bemerkungen

1. Aus thermodynamischen Betrachtungen läßt sich ein idealisiertes σ , T -Diagramm entwerfen von $T = 0$ bis $T = T_k$ (Bild 1). Die Eötvössche Gerade nach Gl. (1) kann als Approximation der Wendetangente dieses Diagramms aufgefaßt werden, die parabelähnliche Kurve nach van der Waals nach Gl. (3) als Approximation für das kritische Gebiet.

2. Für zahlreiche unpolare Stoffe wird kein Wendepunkt der σ , T -Kurve beobachtet. Hier läßt sich fast im ganzen flüssigen Bereich die van der Waals-Kurve nach Gl. (3) zur Interpolation verwenden, sogar mit konstantem Exponenten n . Man erhält für n Werte von 1,23 bis 1,32 (Tabelle 2).

3. Die hier mitgeteilten Meßwerte von σ für CO_2 und CF_3Cl widersprechen diesem Verlauf nicht. In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes ($\theta < 10^{-2}$) ist die Konstanz von n experimentell noch nicht vollständig gesichert. Die Beurteilung dieser Frage hängt auch davon ab, welche Interpolationsgleichung für den Dichteverlauf benutzt wird.

4. Für einige assoziierende Stoffe, z.B. bei Wasser, ist ein Wendepunkt der σ , T -Kurve beobachtet worden. Benutzt man auch hierbei die van der Waals-Gleichung, so hängt der Exponent n erheblich von der Temperatur ab (Bild 4). Der Exponent n kann im kritischen Gebiet einem konstanten Maximalwert zustreben, jedoch ist dieses Verhalten bisher nur für Wasser im Bereich $\theta > 0,06$ beobachtet worden.

Literatur

1. v. EÖTVÖS, R., *Ann. Physik* **27**, 452 (1886).
2. RAMSAY, W. und SHIELDS, J., Über Molekulargewichte der Flüssigkeiten, *Z. phys. Chemie* **12**, 433–475 (1893); *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, **184**, 642 (1893).
3. VAN DER WAALS, J. D., Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung, *Z. phys. Chemie* **13**, 657–725 (1894).

4. FERGUSON, A. und KENNEDY, S. J., Free and total surface energies and related quantities, *Trans. Faraday Soc. London* **32**, 1474–1481 (1936).
5. GUGGENHEIM, A. E., The principle of corresponding states, *J. Chem. Phys.* **13**, 253–261 (1945).
6. WIDOM, B., Surface tension and molecular correlation near the critical point, *J. Chem. Phys.* **43**, 3892–3897 (1965).
7. CAHN, J. W. und HILLIARD, J. E., Free energy of a non uniform system, *J. Chem. Phys.* **28**, 258–267 (1958).
8. GRIGULL, U. und BACH, J., Die Oberflächenspannung und verwandte Zustandsgrößen des Wassers, *BWK* **18**, 73–75 (1966).
9. STRAUB, J., Dichtemessungen am kritischen Punkt mit einer optischen Methode bei reinen Stoffen und Gemischen, Dissertation, Technische Hochschule München 1965 und *Chem. Ing. Tech.* **39**, 291–296 (1967).
10. GRIGULL, U., *Technische Thermodynamik*, Sammlung Göschen Bd. 1094/1084a, Walter De Gruyter u. Co., Berlin, 1966.
11. NERNST, W., *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, 2. Aufl., Halle Saale, 1924.
12. VAN URK, A. TH., KEESOM, W. H. und KAMERLINGH ONNES, H., *Measurement of the Surface Tension of Liquid Helium*, Comm. Phys. Lab. Leiden XVI, Nr. 179a (1925).
13. ALLEN, J. F. und MISENER, A. D., The surface tension of liquid helium, *Proc. Phil. Soc. Cambridge* **34**, 299–300 (1938).
14. ZINOV'eva, K. N., The surface tension of liquid He³ in the region of very low temperatures (1.0–0.35°K), *Soviet Physics JETP* **2**, 774–775 (1956); The surface tension of liquid He³ in the temperature range 0.93–3.34°K, *Soviet Physics JETP* **1**, 173 (1955).
15. VOLJAK, L. D., Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung bei Wasser (Original russisch), *Dokl. Akad. Nauk USSR* **74**, (2), 307–310 (1950).
16. BASHFORTH, F. und ADAMS, J. C., *An Attempt to Test the Theory of Capillary Action*, Cambridge, 1883.
17. SUGDEN, S., The determination of surface tension from the rise of capillary tubes, *J. Chem. Soc. Trans.* **119**, 1483–1492 (1921).
18. SELL, P.-J., Über den Zusammenhang zwischen Randwinkel, Kohäsion und Adhäsion, *Z. Phys. Chem.* **39**, 322–336 (1963).
19. NEUMANN, A. W. und SELL, P.-J., Kritische Randwinkel und kritische Adhäsionsarbeit, *Z. Phys. Chem.* **41**, 183–190 (1964).
20. STANSFIELD, D., The surface tensions of liquid argon and nitrogen, *Proc. Phys. Soc.* **72**, 854–866 (1958).
21. SPROW, F. B. und PRAUSNITZ, J. M., Surface tension of simple liquids, *Trans. Faraday Soc. London* **62**, 1097–1104 (1966).
22. SMITH, B. L., GARDNER, P. R. und PARKER, E. H. C., Surface tension and energy of liquid xenon, *J. Chem. Phys.* **47** (3), 1148–1152 (1967).
23. VERSCHAFFELT, J. E., Oberflächenspannung von verflüssigten Gasen (Original holländisch), *Mitt. Nat. Lab. d. Univ. Gent* **2**, 1–9 (1925).
24. LEADBETTER, A. J. und THOMAS, H. E., *Trans. Faraday Soc. London* **61**, 10 (1965).