

# Gebrauchsanweisung Versuchsgesät zum kritischen Punkt

Martin Henschke, 2010-01-20

Art.-Nr.: 650290

Diese Gebrauchsanweisung ist urheberrechtlich geschützt. Sie darf - mit Quellenangabe - für nicht-kommerzielle Zwecke vervielfältigt, aber nicht über das Internet weiterverteilt werden. Technische Änderungen vorbehalten.

## Inhaltsverzeichnis

1 Lieferumfang, Bezeichnung der Komponenten

2 Sicherheitshinweise

3 Einleitung, technische Daten

4 Bedienungshinweise und Wartung

4.1 Gerät kalibrieren

4.2 Gasbefüllung, Experiment vorbereiten

4.3 Entgasen und Nachfüllen des Hydrauliköls

4.4 Apparatur zerlegen und zusammenbauen

4.5 Gewindebuchse prüfen und ggf. austauschen

5 Experimentelle Untersuchungen

6 Versuchsauswertung

6.1 Theoretische Grundlagen - Isothermen im Clapeyron Diagramm

6.2 Messwerte, Literaturdaten und Theorie im Vergleich

7 Literatur

# 1 Lieferumfang, Bezeichnung der Komponenten

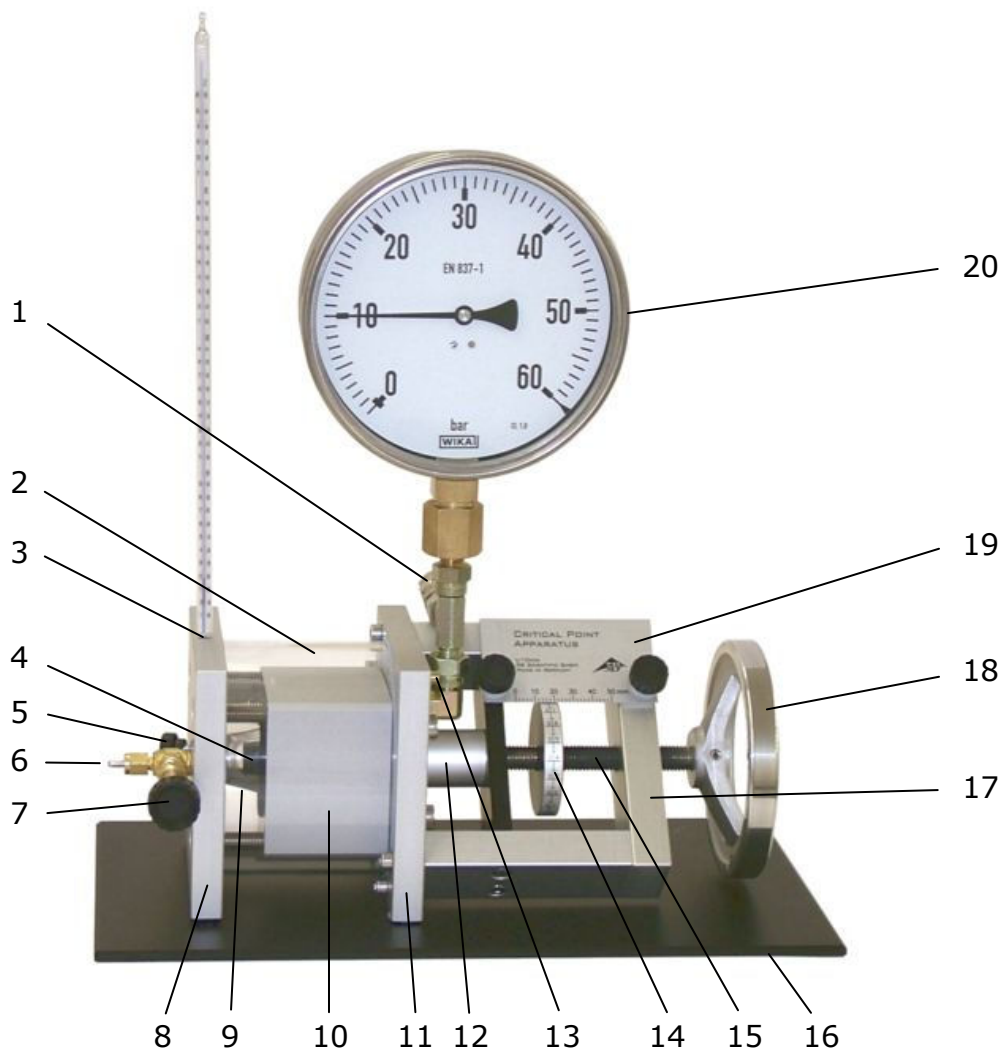


Abb. 1: Lieferumfang

- |  |   |
|--|---|
| 1 Sicherheitsventil                    | 2 Temperiermantel (Acrylglas)             |
| 3 Bohrung für Temperaturfühler         | 4 Hutdichtung                             |
| 5 Spülventil                           | 6 Gasanschluss 3,2 mm (1/8 Zoll)          |
| 7 Regulierventil                       | 8 Ventilplatte                            |
| 9 Messzelle (Acrylglas)                | 10 Zylinder                               |
| 11 Basisplatte                         | 12 Kolbenschutz                           |
| 13 Anschluss für Temperiermedium       | 14 mitdrehende Skala (0,05 mm Teilung)    |
| 15 Gewindestange mit Kolben (in 10,12) | 16 Grundplatte                            |
| 17 Bügel                               | 18 Handrad                                |
| 19 feststehende Skala                  | 20 Manometer                              |
| nicht abgebildet:                      |   |
| 21 Fettpresse                          | 22 Öl-Befüll-Vorrichtung                  |
| 23 Ventilschutz                        | 24 Schlauch, Innendurchmesser 3 mm        |
| 25 Rohrverschraubung für 1/8"          | 26 Sechskant-Winkelschraubendreher 1,3 mm |

## 2 Sicherheitshinweise

Bedienungsanleitung vor der Inbetriebnahme vollständig lesen.  
Schutzbrille tragen. Gerät nur unter Aufsicht betreiben.  
Maximal zulässiger Druck: 6 MPa  
Maximal zulässiger Temperaturbereich: 10 - 60 °C



Eine Temperaturerhöhung darf nur bei geringem Druck und reiner Gasphase in der Messzelle vorgenommen werden.

Im Bügel (17) befindet sich eine Gewindebuchse, die als sicherheitsrelevantes Bauteil einzustufen ist. Deshalb sind die regelmäßige Schmierung gemäß Abschnitt 4 und die Prüfung gemäß Abschnitt 4.5 besonders zu beachten.

SF<sub>6</sub> ist für den Menschen vollkommen ungefährlich und kann daher gefahrlos im Unterricht und im Praktikum verwendet werden. Der MAK-Wert, bei dem Erstickungsgefahr durch Sauerstoffverdrängung droht, beträgt 1000 ppm. Das entspricht ca. 6 Messzellen-Füllungen pro m<sup>3</sup> Luft. Allerdings ist SF<sub>6</sub> sehr umweltschädlich (24.000 mal stärkerer Treibhauseffekt als CO<sub>2</sub>). Daher sollten nicht größere Mengen in die Umwelt freigesetzt werden.

## 3 Einleitung, technische Daten

Das Gerät zum kritischen Punkt ermöglicht die Untersuchung von Kompressibilität und Verflüssigung eines Gases, die Bestimmung des kritischen Punktes und die Aufnahme der Isothermen des p-V-Diagramms (Clapeyron-Diagramm). Als Testgas wird Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) eingesetzt, das mit einer kritischen Temperatur von 318,6 K (45,5°C) und einem kritischen Druck von 3,76 MPa (37,6 bar) einen einfachen Versuchsaufbau ermöglicht, mit dem schnell und ohne großen Aufwand qualitativ richtige Versuchsergebnisse erhalten werden. Mit einer druck- und temperaturabhängigen Volumenkorrektur (Kalibrierung, siehe 4.1) werden sogar quantitativ richtige Ergebnisse erhalten, die einem Vergleich mit Literaturwerten standhalten. Folgende Punkte sind besonders hervorzuheben:

- Ohne Quecksilber! (klassische Versuchsgeräte zum kritischen Punkt sind mit dem Nerven und Nieren schädigenden Quecksilber befüllt).
- Druckaufbau durch ein Hydrauliksystem mit Rizinusöl (DAB Qualität).
- Eine konische Gummidichtung, die sich bei einer Volumenänderung einrollt, trennt den Gasraum (Messzelle) vom Hydrauliksystem. Durch diese Konstruktion ist die Druckdifferenz zwischen Gasraum und Ölraum praktisch vernachlässigbar und das Manometer kann den Öldruck (=Gasdruck) messen, ohne ein Totvolumen im Gasraum zu beanspruchen.
- Minimales Totvolumen in der Messzelle. Sowohl die Entstehung des ersten Flüssigkeitstropfens als auch das Verschwinden der letzten Gasblase können beobachtet werden.

### Technische Daten:

- Mittels zweier Skalen (feststehend und mitdrehend) kann eine Volumenänderung mit einer Genauigkeit von 1/1000 des Maximalvolumens (15,7 ml) abgelesen werden.
- Manometer der Klasse 1.0 (max. 1% Abweichung vom Skalenendwert) mit 160 mm Durchmesser und Anzeige bis 60 bar.
- Bohrung mit 6 mm Durchmesser für handelsübliche Thermometer oder Temperaturfühler.
- Die theoretische Dauerfestigkeit der Messzelle beträgt 70 bar; der theoretische Berstdruck liegt über 200 bar.

- Ein Sicherheitsventil (eingestellt auf ca. 63 bar) schützt Experimentatoren und die Apparatur.
- Abmessungen: Grundplatte 38 cm x 20 cm, Höhe 40 cm. Gewicht: ca. 7 kg.

## 4 Bedienungshinweise und Wartung

Das Gerät zum kritischen Punkt ist bei Auslieferung mit Hydrauliköl jedoch nicht mit Testgas gefüllt. Vor der Befüllung mit Testgas sollte eine Volumenkalibrierung gemäß Abschnitt 4.1 durchgeführt werden. Die Befüllung mit Testgas ist in Abschnitt 4.2 beschrieben. Durch die unvermeidliche Diffusion des Testgases durch die Hutmichtung (4) ist nach längeren Standzeiten das Hydrauliköl entsprechend Abschnitt 4.3 zu entgasen. Die in Abschnitt 4.4 beschriebenen Wartungsarbeiten sind erst dann erforderlich, wenn die Gummi-Teile durch Alterung in ihrer Funktion beeinträchtigt sind.

Am Bügel (17) befindet sich ein Schmiernippel, durch das zur Verminderung des Verschleißes Fett in die Gewindebuchse gepresst werden kann. Dies sollte etwa alle 100 Zyklen (ein Zyklus besteht aus einer Druckerhöhung von 10 auf 60 bar und der nachfolgenden Entspannung auf wiederum 10 bar) bzw. einmal wöchentlich gemacht werden, wobei ein voller Kolbenhub der mitgelieferten Fettpresse in die Buchse gedrückt wird. Das überschüssige, aus der Buchse austretende Fett wird abgewischt. Es enthält auch etwas Kunststoffabrieb, der auf diese Weise entfernt wird. Das Abschmieren dauert ca. 1 min. und verlängert die Buchsen-Lebensdauer beträchtlich!

**Da die Gewindebuchse mit der Zeit verschleißt, ist ihr Zustand einmal jährlich zu prüfen und ggf. eine neue Buchse einzusetzen.** Die entsprechenden Arbeiten sind in Abschnitt 4.5 beschrieben.

### 4.1 Gerät kalibrieren

Die bei der folgenden Beschreibung angegebenen Nummern zur Identifizierung der Teile sind in den Abbn. 1 und 2 wieder zu finden.

Durch eine Drehung am Handrad (18) wird über die Gewindestange (15) der Kolben mit genau 20 mm Durchmesser in den Zylinder (10) hinein- oder herausgedreht, wodurch sich das Volumen im Ölraum (35) ändert. Da Öl nahezu inkompressibel ist und bis auf die Hutmichtung (4) alle anderen Teile nahezu starr sind, bewirkt die Volumenänderung im Ölraum eine Deformation der Hutmichtung, und damit eine nahezu gleich große Volumenänderung im Gasraum. Für die Volumenänderung  $\Delta V_G$  im Gasraum gilt also in erster Näherung:

$$\Delta V_G = A_K \Delta s \quad (1)$$

Dabei ist  $A_K = 3,14 \text{ cm}^2$  die Querschnittsfläche des Kolbens und  $\Delta s$  der Verstellweg. Der Verstellweg wird in Schritten von 2 mm auf der feststehenden Skala (19) angezeigt. Zwischenwerte können auf der mitdrehenden Skala (14) in Schritten von 0,05 mm abgelesen werden. Vor der genauen Kalibrierung sollten zunächst die Skalen grob wie folgt justiert werden:

1. Regulierventil (7) weit öffnen.



**Achtung: Bei offenem Regulierventil oder Spülventil, d.h. ohne Gas-Gegendruck in der Messzelle, dürfen keinesfalls Drücke über 5 bar eingestellt werden. Andernfalls kann die Hutmichtung zerstört werden. Weiterhin darf bei geschlossenen Ventilen kein Vakuum durch zurückdrehen des Handrades erzeugt werden.**

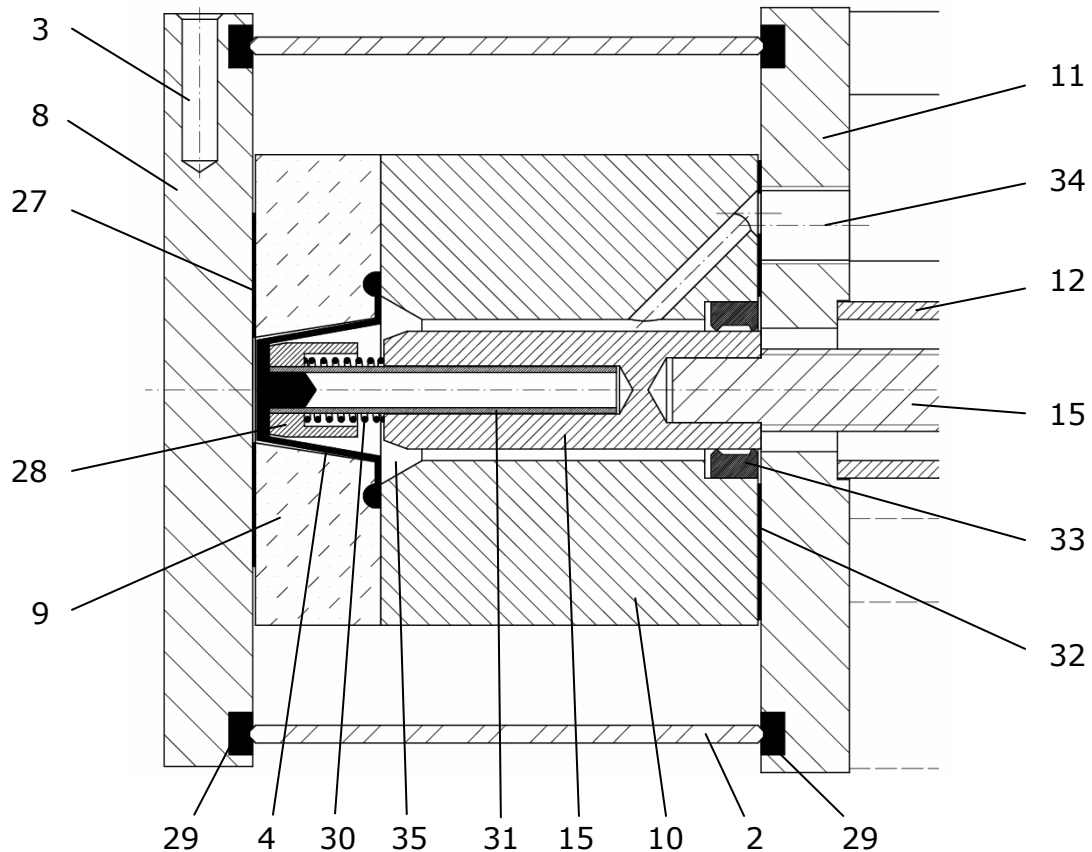


Abb. 2: Detailzeichnung der Apparatur

2 Temperiermantel (Acrylglas)	3 Bohrung für Temperaturfühler
4 Hutedichtung	8 Ventilplatte
9 Messzelle (Acrylglas)	10 Zylinder
11 Basisplatte	12 Kolbenschutz
15 Gewindestange mit Kolben	27 runde Gummidichtung
28 Hülse	29 Silikondichtung
30 Feder	31 Führungsrohr
32 quadratische Gummidichtung	33 Dichtring
34 Druckanschluss (zum Manometer)	35 Ölraum

2. Die Madenschraube, die sich in der mitdrehenden Skala (14) zwischen der 0,9 und der 1,0 Markierung befindet, mit dem Innensechskant-Winkelschraubendreher (26) 1/2 Umdrehung lösen. Die Skala lässt sich jetzt ohne das Handrad zu bewegen auf der Gewindestange (15) leicht verdrehen. Dem selbstständigen Verdrehen wirkt aber noch ein federndes Druckstück entgegen.
3. Handrad (18) bis zum merklichen Widerstand herausdrehen.
4. Regulierventil (7) schließen.
5. Der Druck in der Messzelle beträgt jetzt recht genau  $p_u = 1$  bar (Umgebungsdruck). Das Manometer zeigt den Überdruck an, der jetzt  $0 \pm 0,6$  bar betragen sollte.
6. Mitdrehende Skala ohne das Handrad zu bewegen auf der Gewindestange verdrehen, bis die 0,0 Markierung oben ist und auf der feststehenden Skala (19) ca. 48 mm angezeigt werden.
7. Rändelschrauben der feststehenden Skala lösen und die Skala seitlich verschieben, bis der Strich bei 48 mm exakt über der Mittellinie der mitdrehenden Skala liegt. Rän-

delschrauben wieder anziehen. Dabei darauf achten, dass die feste Skala nicht auf die mitdrehende Skala drückt.

8. Handrad hineindrehen bis 15 bar Überdruck ( $p_1 = 16$  bar Absolutdruck) angezeigt werden. Skalen ablesen (z.B. 3,5 mm) und den zurückgelegten Kolbenweg notieren (im Beispiel:  $\Delta s = 48,0 \text{ mm} - 3,5 \text{ mm} = 44,5 \text{ mm}$ ).
9. Da sich Luft im Druckbereich von 1 - 50 bar und im Temperaturbereich von 270 - 340 K wie ein ideales Gas verhält (Realgasfaktor weicht um weniger als 1% von 1 ab, vgl. [5, 6]), gilt:

$$p_0 s_0 = p_1 s_1 \quad (2)$$

mit  $s_0 = s_1 + \Delta s$  und  $p_0 = p_u$  ergibt sich nach Umstellung:

$$s_1 = \frac{p_u \Delta s}{p_1 - p_u} \quad (3)$$

Im Beispiel ist  $s_1 = 2,97 \text{ mm}$ . Auf diesen Wert wird die mitdrehende Skala jetzt eingestellt (ggf. die feststehende Skala nochmals verschieben).

10. Handrad ggf. etwas herausdrehen und die mitdrehende Skala mit der Madenschraube fixieren.

Mit dieser einfachen Justierung werden bereits qualitativ richtige Messwerte erhalten. Bezüglich T und p werden die Isothermen im zweiphasigen Bereich bis zum kritischen Punkt auch quantitativ richtig erfasst. Allerdings sind besonders im flüssigen Bereich die gemessenen Isothermen etwas zu weit gespreizt.

Der genaue Zusammenhang zwischen dem Gasraum-Volumen und der Skalen-Anzeige ist zum Einen von der eingefüllten Ölmenge im Ölraum abhängig. Zum Zweiten dehnt sich der Ölraum proportional zum Druck geringfügig aus, was im wesentlichen auf die Rohrfeder im Manometer zurückzuführen sein dürfte. Und Drittens dehnt sich Rizinusöl bei einer Temperaturerhöhung stärker aus, als der Rest der Apparatur, wodurch der Druck mit zunehmender Temperatur leicht übermäßig ansteigt. All diese Effekte können relativ einfach herausgerechnet werden. Die Vorgehensweise ist wie folgt:

1. Regulierventil (7) öffnen.
2. Kolben mit dem Handrad (18) herausdrehen bis 46,0 mm angezeigt werden.
3. Den Schlauch (24) auf den Anschluss (6) stecken und mit einem Kompressor (oder einer Fahrrad-Luftpumpe) einen Luft-Überdruck von ca. 3 - 8 bar in der Messzelle erzeugen und das Regulierventil schließen.
4. Temperierung (siehe auch Abschnitt 4.2) an die Stutzen (13) anschließen, gewünschte Temperatur einstellen und mindestens 10 min bis zur Gleichgewichtseinstellung in der Messzelle warten.
5. Einige V-p und p-T Messwerte aufnehmen. Beispiel:

$p_e / \text{bar}$	$s_e / \text{mm}$	$t / ^\circ\text{C}$
5,6	40,0	20,0
11,4	20,0	20,0
22,3	10,0	20,0
40,8	5,0	20,0
52,9	3,5	20,0
40,8	5,0	20,0
48,0	5,0	40,0
44,3	5,0	30,0
52,5	5,0	50,0
37,9	5,0	10,0

Da sich Luft, wie bereits dargelegt, im Messbereich wie ein ideales Gas verhält, gilt die ideale Gasgleichung:

$$\frac{pV}{T} = nR. \quad (4)$$

Dabei ist  $p$  der Absolutdruck, der um den Umgebungsdruck  $p_u$  (ca. 1 bar) höher ist als der am Manometer abgelesene Überdruck  $p_e$ :

$$p = p_e + p_u. \quad (5)$$

Für die absolute Temperatur gilt:

$$T = t + 273,15^\circ\text{C}. \quad (6)$$

Das Volumen berechnet sich gemäß

$$V = A_K s \quad (7)$$

aus der Kolbenquerschnittsfläche  $A_K = 3,14 \text{ cm}^2$  und dem „wirksamen“ Kolbenweg  $s$ . Der wirksame Kolbenweg wird erhalten, indem der abgelesene Kolbenweg  $s_e$  wie folgt korrigiert wird:

$$s = s_e + s_0 + C_p p + C_t (t_0 - t) \quad (8)$$

Die Referenztemperatur  $t_0$  ist dabei frei wählbar. Wird  $t_0 = 273,15 \text{ K}$  ( $=0^\circ\text{C}$ ) gesetzt, dann vereinfacht sich Gl. 8 zu:

$$s = s_e + s_0 + C_p p - C_t t \quad (9)$$

Einsetzen von Gl. 9 in Gl. 7 und weiteres Einsetzen der Gln. 5-7 in Gl. 4 ergibt:

$$\frac{(p_e + p_u)[s_e + s_0 + C_p(p_e + p_u) - C_t t] A_K}{t + t_0} - nR = 0 \quad (10)$$

Wird der links vom Gleichheitszeichen stehende Teil quadriert und für alle Messwerte  $i$  addiert, dann ergibt sich folgende Fehlerquadratminimierung

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{(p_{e,i} + p_u)[s_{e,i} + s_0 + C_p(p_{e,i} + p_u) - C_t t_i] A_K}{t_i + t_0} - nR \right)^2 = \min \quad (11)$$

mit den freien Parametern  $s_0$ ,  $C_p$ ,  $C_t$  und  $n$ . Programme zur Fehlerquadratminimierung stellen üblicherweise Hochschul-Rechenzentren zur Verfügung. Sehr effizient ist z. B. der Simplex-Algorithmus nach Nelder und Mead [7]. Aber auch durch „ausprobieren“ in einer Tabellenkalkulation (z.B. in „Open Office“ enthalten) können die Parameter ermittelt werden. Für das Beispiel in obiger Tabelle ergeben sich folgende Werte:

$$s_0 = 0,19 \text{ mm}, C_p = 0,23 \text{ mm/MPa}, C_t = 0,034 \text{ mm/}^\circ\text{C} \text{ und } n = 0,00288 \text{ mol.}$$

Auf diese Weise wird auch die bisher unbekannte Gasmenge (0,00288 mol) in der Messzelle erhalten und die Kalibrierung ist abgeschlossen. Falls gewünscht, kann die mitdrehende Skala um den Wert  $s_0$  verdreht werden, wodurch diese Korrektur bei den Experimenten herausfällt.

## 4.2 Gasbefüllung, Experiment vorbereiten

Als Testgas kommt Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) zum Einsatz, welches u.a. von der Fa. Westfalen ([www.westfalen-ag.de](http://www.westfalen-ag.de)) in einer so genannten „MINICAN®“ vertrieben wird. Der Gasanschluss einer MINICAN® ist ähnlich aufgebaut wie ein Ventil an einer handelsüblichen Sprühdose, d.h. es öffnet, wenn ein Röhrchen hineingedrückt wird und schließt beim Loslassen/Herausziehen des Röhrchens. Durch diese Konstruktion könnte die MINICAN® direkt auf den Gasanschlusssutzen (6) gedrückt werden, um die Messzelle zu befüllen. Diese Methode entspricht aber eher nicht den Grundsätzen einer „guten Laborpraxis“ weswegen sie nicht empfohlen werden kann.

Für einen korrekten Gasanschluss ist eine Gasflasche mit einer Gasarmatur entsprechend der Empfehlung des Gasherstellers/Vertreibers zu wählen. An die Gasarmatur wird eine Rohrleitung mit 3,17 mm (1/8“) Außendurchmesser angeschlossen wobei ggf. geeignete Reduzierstücke zu verwenden sind. Rohrleitungen und Reduzierstücke werden u. a. von der Fa. Swagelok ([www.swagelok.com](http://www.swagelok.com)) gefertigt. Zum Anschluss der Rohrleitung an die Apparatur wird zunächst der Anschlussstutzen (6) durch Lösen der Überwurfmutter entfernt (SW11, SW=Schlüsselweite). Dann wird die mitgelieferte Rohrverschraubung (25) beginnend mit der Überwurfmutter auf die Rohrleitung geschoben (Reihenfolge und Ausrichtung wie mit dem Kabelbinder vorgegeben!). Danach wird die Rohrleitung in das Regulierventil gesteckt und die Überwurfmutter soweit festgezogen, bis sich die Rohrleitung gerade nicht mehr mit den Fingern verschieben lässt. Nach einer weiteren Drehung der Mutter um 270° ist die Verbindung gasdicht. Beim Lösen und Anziehen der Überwurfmutter ist das Ventil mit einem Maulschlüssel (SW 13) zu kontern.

Nach diesen Vorbereitungen kann die Messzelle folgendermaßen befüllt werden:

1. Kolben mit Handrad (18) auf Position 10 mm stellen.
2. Regulierventil (7) langsam öffnen und  $\text{SF}_6$  einströmen lassen, bis ca. 10 bar angezeigt werden.
3. Regulierventil schließen.
4. Spülventil (5) wenig öffnen, bis die Druckanzeige auf fast 0 bar abgesunken ist.
5. Spülventil schließen.
6. Die Schritte 2-5 mindestens 3 mal wiederholen. Je nach Rohrleitungslänge sind weitere Spülvorgänge erforderlich (Abschätzung über Leitungsvolumen / Messzellenvolumen). Vom Treibhausgas  $\text{SF}_6$  sollte dabei möglichst wenig in die Umwelt freigesetzt werden.
7. Regulierventil öffnen, bis wiederum 10 bar angezeigt werden.
8. Regulierventil schließen.
9. Kolben mit Handrad auf 46 mm zurückdrehen.
10. Regulierventil langsam öffnen und bei Erreichen von 10 bar wieder schließen.

Die Gasfüllung kann einige Tage in der Messzelle verbleiben. Wenn keine Versuche durchgeführt werden, sollte der Kolben mit dem Handrad in eine möglichst druckarme Position - also etwa auf 46 mm - zurückgedreht werden.

Wenn über einen längeren Zeitraum (Ferien) keine Experimente geplant sind, ist das Gas weitgehend abzulassen und die Hutmutter (4) zu entlasten. Dazu wird der Kolben in die „Ruheposition“ bei etwa 5 mm gedreht. Die Hutmutter ist dann im konischen Teil minimal eingebault und drückt nicht gegen die Messzelle (9). Über das Regulierventil wird das Gas bis auf ca. 1 bar Überdruck abgelassen.

Zur Durchführung von Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen wird ein Umwälzthermostat über Schläuche mit 6 mm Innendurchmesser an die Stutzen (13) angeschlossen.



Der Zulauf sollte sich unten und der Ablauf oben befinden. **Als Temperiermedium wird die Verwendung eines Gemisches aus 2/1 Volumenanteilen Wasser/Kühlerschutzmittel empfohlen**, um Korrosion und Ausblühungen durch elektrochemische Spannungen zwischen den verschiedenen Materialien zu vermeiden. Verwendbar sollte jedes Kühlerschutzmittel mit Additiven zum Schutz von Aluminium-Motoren sein. Getestet wurde bisher Glystantin® G30 der Fa. BASF. Nach Möglichkeit sollte die Apparatur immer mit dem Temperiermedium gefüllt bleiben. Jetzt können die Versuche gemäß Abschnitt 5 durchgeführt werden.

### 4.3 Entgasen und Nachfüllen des Hydrauliköls

Durch die unvermeidliche Diffusion des Testgases durch die Hutdichtung (4) sinkt der Druck in der Messzelle über einen längeren Zeitraum langsam ab. Das durch die Hutdichtung diffundierende Gas wird zunächst im Hydrauliköl gelöst und hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Messungen. Wenn jedoch das Testgas zur Lagerung der Apparatur abgelassen wird und entsprechend der Druck im Hydrauliköl auf den Umgebungsdruck fällt, dann entweicht Testgas gemäß des Henryschen Gesetzes aus dem Hydrauliköl und führt zu einem langsamen Druckanstieg im Ölraum, der ohne Gasgegendruck in der Messzelle unbedingt zu vermeiden ist (siehe 4.1). Aus diesem Grund sollte vor der Lagerung das Hydrauliköl entgast werden.

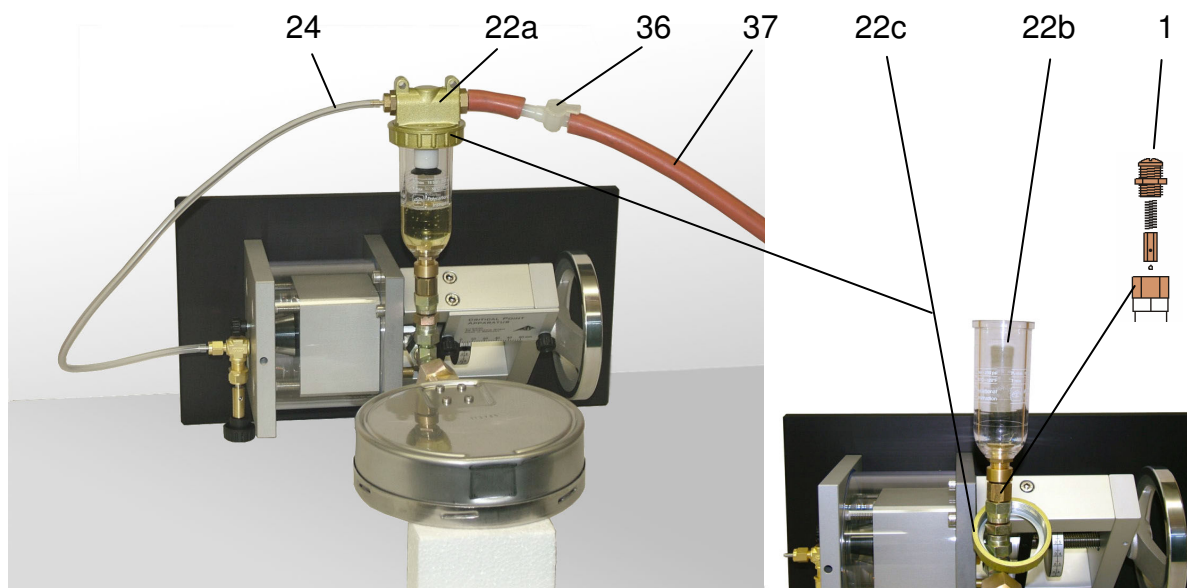


Abb. 3: Entgasen des Hydrauliköls unter Verwendung der Öl-Befüll-Vorrichtung (Pos. 36, 37 nicht im Lieferumfang)

22a Aufsatz	1 Sicherheitsventil
22c Überwurfmutter	22b Behälter
36 Absperrhahn	24 Schlauch, Innendurchmesser 3 mm
	37 Vakuumschlauch

Die Vorgehensweise ist wie folgt (vgl. auch Abb. 3):

1. Testgas über das Spülventil (5) ablassen, Spülventil schließen.
2. Ggf. Gas-Rohrleitung demontieren und Gas-Anschluss (6) montieren.
3. Regulierventil (7) öffnen.
4. Kolben mit Handrad (18) hineindreihen, bis 1 bar Überdruck erreicht ist (ggf. die mitdrehende Skala lösen).
5. Regulierventil schließen.

6. Handrad 2 Umdrehungen zurückdrehen. **Keinesfalls weiter als 25 mm herausdrehen, da andernfalls bei den folgenden Arbeiten das Führungsrohr (31) aus dem Kolben herausrutschen kann!**
7. Apparatur mit der Manometer-Skala nach unten auf den Arbeitsplatz legen, wobei das Manometer mit einer ca. 6 cm dicken Unterlage gestützt wird (Abb. 3).
8. Kontermutter (SW 14) des Sicherheitsventils (1) lösen und Ventilkappe mit einem Schraubendreher herausdrehen. Nacheinander die Druckfeder, den Sechskantstempel und die Stahlkugel entnehmen (Pinzette) und z.B. in einer Schachtel ablegen.
9. Überwurfmutter (22c) der Öl-Befüll-Vorrichtung (22) lösen und Aufsatz (22a) abnehmen. Überwurfmutter über das Sicherheitsventil legen (Abb. 3 rechts) und den Behälter (22b) nicht zu fest einschrauben: der O-Ring darf nicht herausquetschen.
10. Regulierventil öffnen und das Handrad ganz bis zum Anschlag am Bügel (17) hineindrehen (ggf. mitdrehende Skala lösen). Danach das Handrad 6 mm (3 Umdrehungen) herausdrehen.
11. Behälter (22b) bis maximal zur Hälfte mit Rizinusöl (Apotheke) befüllen.
12. Aufsatz (22a) mit der Überwurfmutter (22c) verschrauben.
13. Schlauch mit 3 mm Innendurchmesser (24) auf den Gas-Anschluss (6) und den kleineren Stutzen des Aufsatzes (22a) stecken. **Kontrollieren, ob das Regulierventil offen und das Spülventil geschlossen ist.**
14. Vakuumschlauch mit 6 mm Innendurchmesser (37) über einen Absperrhahn (36) an den größeren Stutzen des Aufsatzes anschließen.
15. Absperrhahn wenig öffnen und dabei das Rizinusöl beobachten. Wenn die Schaumbildung so stark ist, dass der am Aufsatz angebrachte Filter erreicht wird, den Absperrhahn schließen und erst nach dem Schaumzerfall wieder öffnen.
16. Nach einiger Zeit (ca. 15 min., abhängig von der angeschlossenen Vakuumpumpe) wird der Dampfdruck des Rizinusöls erreicht und es beginnt zu sieden. Dies ist daran zu erkennen, dass „aus dem Nichts“ Dampfblasen entstehen, die sich auf ihrem Weg durch das Öl schnell vergrößern. Jetzt ist das Öl ausreichend entgast.
17. Regulierventil (7) und Absperrhahn (36) schließen. Vakuumschlauch (37) vom Absperrhahn abziehen (das Schlauchstück mit dem Hahn verbleibt noch an der Öl-Befüll-Vorrichtung).
18. Zur Vermeidung eines Druckstoßes den Absperrhahn langsam öffnen und den Druckausgleich abwarten.
19. Schlauch (24) von beiden Stutzen abziehen.
20. Behälter (22b) aus dem Sicherheitsventil herausschrauben. Da das Rizinusöl relativ dickflüssig ist, läuft es nur sehr langsam aus dem Behälter und dieser Arbeitsgang kann problemlos durchgeführt werden. Ein Putztuch (Küchenpapier), das direkt nach dem Herausdrehen unter den Behälter gehalten wird verhindert jegliche Tropfenbildung.
21. Mit einem Putztuch das überschüssige Öl aus dem Sicherheitsventil entfernen und danach das Handrad minimal hineindrehen, bis sich der Ölspiegel im Ventil genau auf der Höhe der Auflagekante der Stahlkugel befindet.
22. Stahlkugel einlegen, den Sechskantstempel mit der kurzen Bohrung auf die Kugel stellen (Pinzette) und die Druckfeder in die längere Bohrung stecken. Ventilkappe vorsichtig (nicht zu fest) bis zum Anschlag einschrauben und 2 Umdrehungen lösen.
23. Sicherheitsventil einstellen: Dazu das Regulierventil öffnen und das Handrad ganz herausdrehen. Regulierventil wieder schließen.
24. Handrad hineindrehen bis ca. 65 bar Überdruck erreicht werden.
25. Ventilkappe des Sicherheitsventils langsam herausschrauben.



**Bei diesem Arbeitsgang darf das Sicherheitsventil nicht in die Richtung von Personen oder Sachen zeigen, die durch ein Herausschießen der Ventilkappe verletzt oder zerstört werden könnten. Die Person, die am Ventil schraubt, muss sich vor der Apparatur befinden und mit den Armen um die Apparatur herum nach hinten greifen, um das Ventil zu erreichen.**

Wenn der Druck auf ca. 63 bar abfällt ist der Einstellpunkt gefunden und die Kontermutter (SW 14) wird festgezogen.

26. Handrad zurückdrehen, bis der Druck auf ca. 10 bar gefallen ist. Regulierventil öffnen und das Handrad in die „Ruheposition“ bei ca. 5 mm drehen. Regulierventil schließen.

Nach diesen Arbeiten kann die Apparatur eingelagert oder erneut mit Testgas befüllt werden.

#### 4.4 Apparatur zerlegen und zusammenbauen

Nach einiger Zeit (insbesondere dann, wenn die Apparatur direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt ist) kann es erforderlich werden, die Hutdichtung (4) und/oder andere Dichtungen zu wechseln. Dazu sind die folgenden Arbeitsschritte durchzuführen.

##### A. Apparatur zerlegen:

1. Testgas über das Spülventil (5) ablassen, Spülventil schließen.
2. Ggf. Gas-Rohrleitung demontieren, Regulierventil (7) öffnen.
3. Handrad (18) auf Position 25 mm Herausdrehen.
4. Apparatur nach rechts kippen und auf das Handrad (geeignete Unterlage verwenden) und die Kante der Grundplatte (16) stellen.
5. Mit einem Sechskant-Winkelschraubendreher (SW 6) die 4 Schrauben in der Ventilplatte (8) gleichmäßig über Kreuz jeweils 1/8 Umdrehung lösen, bis die Vorspannung abgebaut ist. Schrauben ganz herausdrehen und entnehmen. Kupferdichtscheiben ebenfalls entnehmen.
6. Ventilplatte mit steigender Kraft links- und rechtsrum verdrehen, bis sich die Dichtungen lösen (Achtung: dabei nicht am Regulierventil drehen).
7. Ventilplatte (8) abnehmen. Ggf. klebt die Messzelle (9) noch an der Platte.
8. Wiederum durch Verdrehen die noch verbleibende Dichtung zwischen Messzelle und Zylinder (10) oder zwischen Messzelle und Ventilplatte lösen.
9. Führungsrohr (31) durch Verdrehen von der Hutdichtung abziehen.
10. Alle Teile reinigen, die wieder eingebaut werden sollen. Rizinusöl lässt sich relativ gut mit Spiritus entfernen, das Acrylglas (Messzelle, Mantel) wird jedoch von Spiritus angegriffen. Fingerabdrücke und sonstige Verschmutzungen können in einer (milden) Spülmittel-Lösung entfernt werden. Auch die neuen Dichtungen sollten mit Spiritus und Spülmittel-Lösung gereinigt werden.

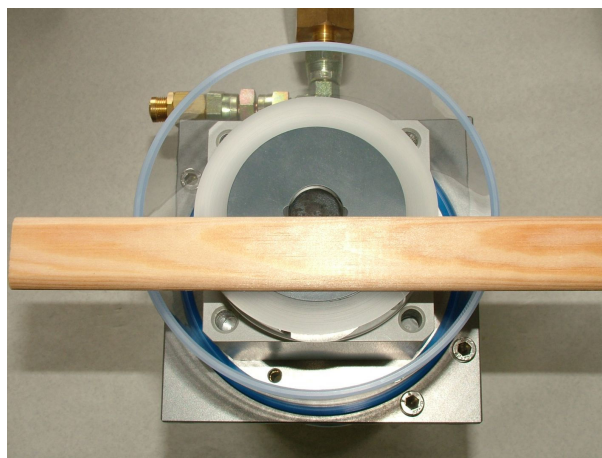


Abb. 4: Ausrichten der runden Gummidichtung (27)

## **B Zusammenbau der Apparatur:**

11. Falls Rizinusöl aus dem Ölraum entfernt wurde ist neues Rizinusöl bis etwa 5 mm unter die Zylinder-Oberkante einzufüllen (Beginn der Senkung).
12. Die beiden Silikondichtungen (29) einlegen.
13. Hutmichtung umstülpen und den Zapfen mit etwas Rizinusöl befeuchtet in das Führungsrohr eindrehen.
14. Hutmichtung zurückstülpen, Feder (30) auf den Kolben stellen und das Führungsrohr in den Kolben stecken.
15. Messzelle auflegen und an den Kanten des Zylinders gleichmäßig ausrichten.
16. Temperiermantel (2) auf die untere Silikondichtung stellen und zentrieren.
17. Runde Gummidichtung (27) auflegen und mit Hilfe eines Lineals, das auf den Temperiermantel gelegt wird, parallel zum Zylinder ausrichten (vgl. Abb. 4). Die Halbmonde müssen sich später unter den Ventilöffnungen befinden.
18. Ventilplatte auflegen, zentrieren und parallel zur Basisplatte (11) ausrichten.
19. Schrauben M8x40 mit neuen Kupferdichtscheiben versehen und lose eindrehen.
20. Schrauben über Kreuz festziehen. Dabei die gleichmäßige Pressung der runden Gummidichtung kontrollieren (im Bereich hoher Pressung zeichnet sich die Gummidichtung auf dem Acrylglas der Messzelle grau ab, während Bereiche mit geringer Pressung milchig erscheinen).
21. Ölraum und Rizinusöl gemäß Abschnitt 4.3 entgasen.

## **4.5 Gewindebuchse prüfen und ggf. austauschen**

Die Gewindebuchse im Bügel (17) unterliegt einem langsamen aber stetigen Verschleiß und ist daher 1 mal jährlich hinsichtlich des Axialspiels zu prüfen: Druck aus der Messzelle ablassen. Eine Mutter M12 (oder ein anderes etwa 10 mm breites planparalleles Teil) zwischen Handrad-Flansch und Bügel halten. Jetzt kräftig in axialer Richtung gegen das Handrad drücken und gleichzeitig eindrehen bis die Mutter gerade nicht festgeklemmt wird. Position an den Skalen ablesen und notieren. Danach kräftig am Handrad ziehen, die Mutter wiederum gerade nicht festklemmen und die Position ablesen. Wenn die Differenz der beiden Positionen größer als 0,3 mm ist, dann muss die Buchse gewechselt werden.

Sollte die Buchse innerhalb von 10 Jahren nicht die Verschleißgrenze erreichen (bei Prüfstandsversuchen konnte nach 1000 Zyklen kein messbarer Verschleiß [ $< 0,05$  mm] festgestellt werden), dann ist sie trotzdem zu wechseln, da bisher keine verlässlichen Daten zur Langzeitstabilität des verwendeten Kunststoffes (POM-C) verfügbar sind.

### **Austausch der Buchse:**

1. Druck aus der Messzelle ablassen.
2. Feststehende Skala (19) abschrauben.
3. Gewindestift im Handradflansch lösen und Handrad (18) abziehen.
4. Die 4 Schrauben in der Querstrebe (mit der Gewindebuchse) (17) lösen und die Querstrebe von der Gewindestange herunterdrehen.
5. Schmiernippel abschrauben (SW 7) und mit einem 3-mm-Innensechskantschlüssel den quer in die Gewindebuchse eingeschraubten Gewindestift um 4 Umdrehungen lösen. Auf der gegenüber liegenden Seite Kontermutter (M6) lösen und Gewindestift (M6 x 16) herausdrehen.
6. Mit einem geeigneten Dorn von der Handrad-Seite aus die Buchse ausschlagen. Alternativ kann auch eine Schraube M14 lose in die Buchse eingedreht werden und die Buchse durch Schläge auf den Schraubenkopf angetrieben werden.
7. Neue Buchse so ansetzen, dass die Querbohrung mit dem Schmiernippel fluchtet.
8. Buchse im Schraubstock (mit Planbacken oder geeigneter Beilage) einpressen.
9. Gewindestift einschrauben (min. 6,0 mm versenkt) und Schmiernippel einschrauben.
10. Gewindestift M6 x 16 und Kontermutter (von Punkt 5) wie folgt montieren: mit einem 5 mm Bohrer durch die Gewindebohrung im Aluminium die Gewindebuchse durch-

bohren und danach mit einem Gewindebohrer ein M6 Gewinde hineinschneiden. Strebe auf die Gewindestange des Kolbens aufdrehen und den Stift M6 x 16 vorsichtig bis zum Anschlag eindrehen und danach um 180° zurückdrehen. In dieser Position festhalten und Kontermutter aufdrehen.

Falls Buchsen in Eigenregie hergestellt werden: Material POM-C = Polyoxymethylen Copolymer. Das Übermaß (Presspassung) der Buchse beträgt 0,05 bis maximal 0,1 mm.

## 5 Experimentelle Untersuchungen

**Qualitative Beobachtungen:** Flüssiger und gasförmiger Zustand, dynamischer Zustand beim Phasenübergang, kritische Opaleszenz, Ausbildung der Übergangspunkte bei verschiedenen Temperaturen.

**Quantitative Messungen:**  $p(V)$  bei  $T = \text{konstant}$  (Isothermen) und  $p(T)$  bei  $V = \text{konstant}$  (Isochoren).

Nach den Vorbereitungen gemäß Abschnitt 4.2 können jetzt systematisch Versuchsreihen bei konstanter Temperatur und variierendem Volumen zur Bestimmung von Isothermen durchgeführt werden. Wenn der Testgas-Druck bei maximalem Volumen (Handrad vollständig herausgedreht) bei 8 -10 bar liegt ist es zweckmäßig, bis zu einer Kolbenposition von ca. 10 mm die Messpunkte „von unten“ anzufahren, d.h. das Handrad wird auf eine bestimmte Position hineingedreht, die Position wird notiert und der zugehörige Druck wird nach der Gleichgewichtseinstellung abgelesen. Das Erreichen des Gleichgewichts ist daran zu erkennen, dass der Druck sich über einen längeren Zeitraum nicht mehr ändert.

Im Bereich kleiner Volumen unterhalb der Position 10 mm ist es im Sinne einer schnellen Gleichgewichtseinstellung sinnvoll, die Messpunkte „von oben“ anzufahren, d.h. von hohen (max. 60 bar) zu geringeren Drücken hin. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim Phasenübergang von flüssig nach gasförmig die Phasengrenzfläche durch Dampfblasen, die überall in der Flüssigkeit entstehen, deutlich größer ist als im Falle des Phasenübergangs von gasförmig zu flüssig, wo die Phasengrenzfläche auf die Flüssigkeitsoberfläche begrenzt ist. Auf den Gleichgewichtszustand hat die Reihenfolge der Messungen natürlich keinen Einfluss. Werden die Versuche in der beschriebenen Weise durchgeführt, dann vergehen etwa 1 - 5 min. bis zur Gleichgewichtseinstellung, wobei die Messpunkte am Rand des zweiphasigen Gebietes die längste Zeit benötigen.

Alternativ kann auch bei konstantem Volumen die Temperatur variiert werden. Wenn die Messpunkte im zweiphasigen Bereich liegen, wird auf diese Weise die Dampfdruckkurve erhalten. Bei einer Temperaturänderung dauert die Gleichgewichtseinstellung jedoch deutlich länger als bei einer Volumenänderung, da zunächst das Wasserbad und die Messzelle die gewünschte Temperatur erreichen müssen. Je nach Qualität des Umwälzthermostaten ist mit bis zu 20 min. zu rechnen.

Während der Versuche kann in der Nähe des kritischen Punktes auch die **kritische Opaleszenz** beobachtet werden: Durch einen ständigen Wechsel zwischen flüssigem und gasförmigen Zustand in kleinen Bereichen der Messzelle entsteht eine Art „Nebel“ und das Schwefelhexafluorid erscheint trübe.

## 6 Versuchsauswertung

### 6.1 Theoretische Grundlagen - Isothermen im Clapeyron Diagramm

Während für Luft bei „normalen“ Umgebungsbedingungen die ideale Gasgleichung (Gl. 4) in guter Näherung erfüllt ist, müssen für Zustände im zweiphasigen Bereich und in der Nähe

des kritischen Punktes erhebliche Abweichungen vom idealen Verhalten berücksichtigt werden. Die wohl einfachste Zustandsgleichung, die recht anschaulich das prinzipielle Fluid-Verhalten wiedergibt hat van der Walls vorgeschlagen:

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (12)$$

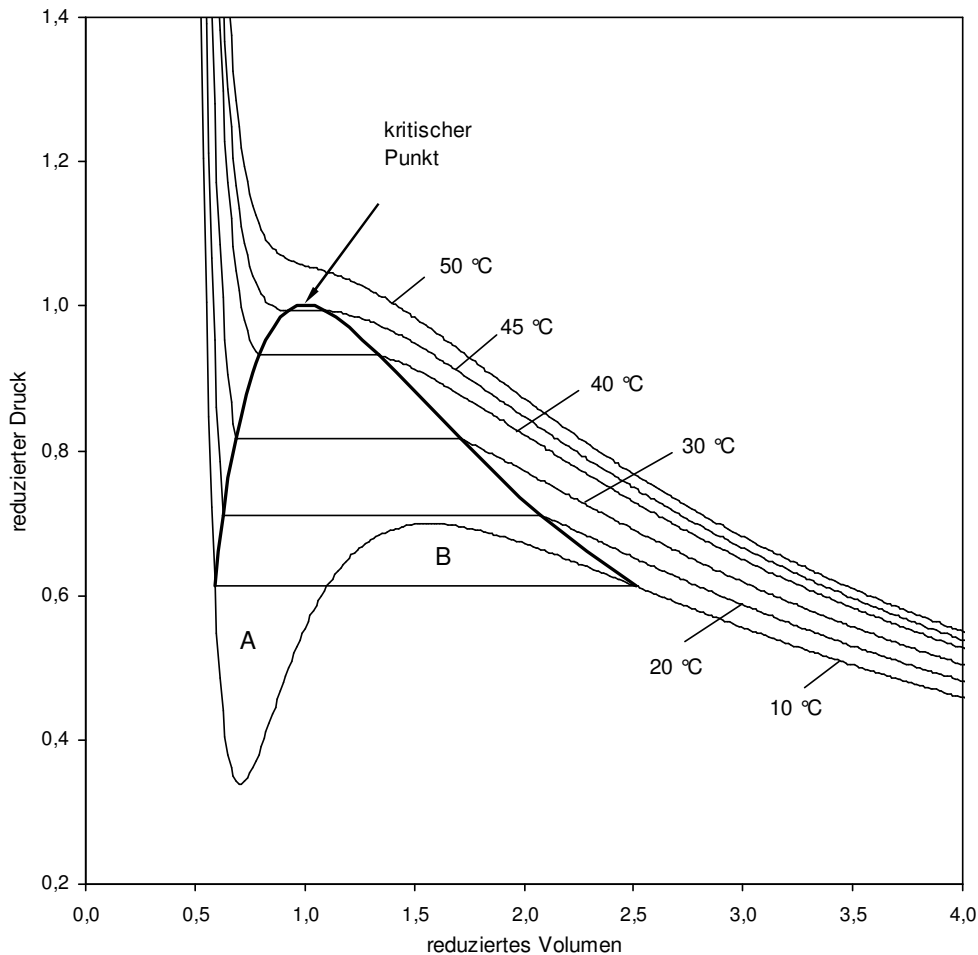


Abb. 5: Nach van der Walls berechnete Isothermen. Obwohl das Diagramm prinzipiell für alle Gase gilt, wurden hier als Parameter an den Kurven nicht die reduzierten Temperaturen, sondern die stoffspezifischen Temperaturen für SF<sub>6</sub> eingetragen, um einen besseren Vergleich mit den Messwerten zu ermöglichen.

In dieser Gleichung treten neben den bereits bekannten Größen die beiden Parameter  $a$  und  $b$  auf. Wird - entsprechend experimenteller Beobachtungen - gefordert, dass am kritischen Punkt (Index  $c$ )

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_c = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_c = 0 \quad (13)$$

gilt, dann können  $a$  und  $b$  bestimmt werden:

$$a = \frac{3V_c^2 p_c}{n^2} \quad \text{und} \quad b = \frac{V_c}{3n} \quad (14)$$

Werden jetzt noch die reduzierten Größen

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad \text{und} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (15)$$

eingeführt, dann ergibt Einsetzen in Gl. 12 nach einigen Umformungen die allgemeine, stoffunabhängige Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (16)$$

Diese Gleichung ist kubisch bezüglich  $V_r$ . Die grafische Darstellung mehrerer Kurven  $p_r(V_r)$  bei jeweils konstanter Temperatur wird Clapeyron-Diagramm genannt. Die Kurven können zwei Extremwerte - ein Minimum und ein Maximum - aufweisen (vgl. Abb. 5). Da Experimente im zweiphasigen Bereich jedoch meist keine Extremwerte sondern einen konstanten Druckverlauf zeigen, wird eine horizontale Gerade zwischen das Minimum und das Maximum gelegt, wobei als Randbedingung die Flächengleichheit der beiden Flächen A und B zwischen Kurve und Geraden gefordert wird.

Die Linie, die die Schnittpunkte von den Kurven und den Geraden bei verschiedenen Temperaturen verbindet, wird Binodale genannt. Sie grenzt das zweiphasige Gebiet von der Flüssigkeit bzw. vom Dampf ab. Auch die Verbindungslinie der Maximal- bzw. Minimalwerte hat eine physikalische Bedeutung. Sie wird Spinodale genannt und grenzt das Gebiet ab, in dem es auf jeden Fall zum Phasenerfall kommt. Zwischen der Spinodalen und der Binodalen kann überhitzte Flüssigkeit oder unterkühlter Dampf vorliegen.

## 6.2 Messwerte, Literaturdaten und Theorie im Vergleich

Während der Versuchsdurchführung gemäß Abschnitt 5 werden Temperaturen, Überdrücke und Kolbenpositionen gemessen. Zunächst sollten die Überdrücke in Absolutdrücke und die Kolbenpositionen in Volumina gemäß Gl. 7 und Gl. 9 umgerechnet werden.

Die Ermittlung der  $\text{SF}_6$ -Molmenge in der Messzelle nach Gl. 11 ist nicht möglich, da  $\text{SF}_6$  kein ideales Gas ist. Eine Möglichkeit, die Gasmasse zu bestimmen ist das Ausblasen des Gases aus der Messzelle in eine Plastiktüte und die anschließende Wägung (Luftauftrieb beachten!). Um Fehler durch Totvolumina zu vermeiden, kann folgendermaßen vorgegangen werden: Das Handrad wird weit herausgedreht (z.B. auf 46 mm und 8 bar Überdruck) dann wird das Gas über das Regulierventil mit montiertem Anschlussstutzen in die Plastiktüte entlassen. Nach dem Schließen des Regulierventils wird der Druck in der Messzelle wieder auf den ursprünglichen Wert (im Beispiel 8 bar) erhöht. Aus der Volumendifferenz vor und nach der Entleerung (diese Menge ist in der Plastiktüte) und dem noch vorhandenen Volumen in der Messzelle lässt sich leicht die ursprünglich vorhandene Gasmenge berechnen.

$n / V$ mol / dm <sup>3</sup>	$Z = pV / nRT$ -	$t$ °C	$V / m$ ml / g	$p$ bar
1,532	0,6911	49,86	4,469	28,44
1,934	0,6242	49,86	3,540	32,42
2,522	0,5391	49,86	2,715	36,52
3,962	0,3797	49,86	1,728	40,40
6,989	0,2420	49,86	0,980	45,42
7,848	0,2562	49,86	0,872	54,00
1,371	0,6832	34,19	4,994	23,94
1,582	0,6409	34,19	4,328	25,91
1,777	0,6032	34,19	3,853	27,39
2,027	0,5573	34,19	3,378	28,87

Tabelle 1: In den ersten 3 Spalten sind einige Messwerte von Clegg et al. [4] eingetragen. Aus diesen Messwerten wurden das spezifische Volumen und der Druck berechnet.

Eine einfachere Möglichkeit die Gasmenge zu bestimmen ist der Abgleich mit Literaturwerten. In Tabelle 1 sind einige Messwerte von Clegg et al. [4] zusammengestellt. Wurde bei den Messungen beispielsweise ein Messwert bei  $t = 49,86$  °C,  $p = 28,44$  bar und  $V = 4,7$  ml

aufgenommen, dann ergibt sich aus der Tabelle das spezifische Volumen zu 4,469 ml/g und die Gasmasse in der Messzelle betrug bei den Versuchen 1,05 g.

Diese Gasmassenbestimmung wurde bei den Messungen gemacht, die in Abb. 6 dargestellt sind und mit dem hier beschriebenen Versuchsgerät zum kritischen Punkt erhalten wurden. Es ist zu erkennen, dass trotz der relativ einfachen Apparatur Messwerte erzielt werden, die einen Vergleich mit den auch im Diagramm eingezeichneten Literaturwerten nicht zu scheuen brauchen.

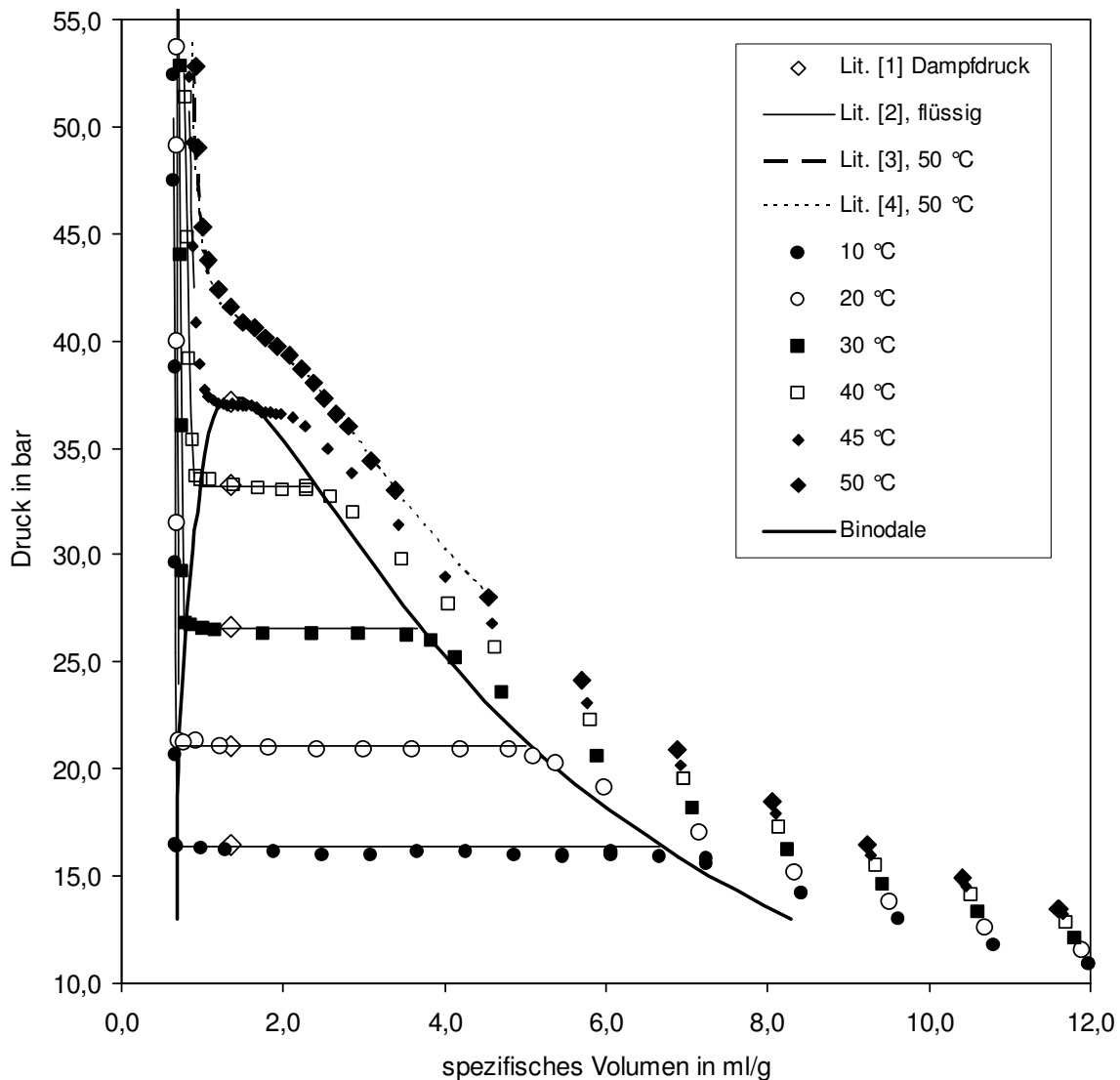


Abb. 6: Literaturdaten [1-4] und Messwerte im Vergleich. Um das Diagramm nicht zu überladen, sind die Literaturwerte als Linien dargestellt.

Ein Vergleich mit der Zustandsgleichung nach van der Walls (Abb. 5) zeigt, dass die einfache Theorie hier nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt. Während der Dampfdruck bei einer Temperaturabsenkung von 45 °C auf 10 °C nach van der Walls nur um rund 40 % sinkt, zeigen die Messwerte eine Abnahme von fast 60 %. Tatsächlich existiert bis heute noch kein Modell, das alle Stoffe im gesamten Bereich von flüssig über zweiphasig und gasförmig bis überkritisch richtig beschreibt. Je nach Stoff und Anwendungsfall kommen unterschiedliche Gleichungen zum Einsatz. Als Stichworte für weitere Recherchen seien hier nur die „Peng-Robinson-Zustandsgleichung“ und „GE-Modelle“ genannt.



## 7 Literatur

- [1, 2] *Sulphur Hexafluoride*, Firmenschrift S. 27 [1], 30 [2], Solvay Fluor und Derivate GmbH, Hannover, Germany, 2000
- [3] Otto und Thomas, in: Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen, II Band, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1971
- [4] Clegg et al., in: Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen, II Band, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1971
- [5] Din, F.: *Thermodynamic Functions of Gases*, Vol. 2, Butterworths Scientific Publications, London, 1956
- [6] Vargaftik, N. B.: *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases*, 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1983
- [7] Nelder, J. und Mead, R.: *Comp. J.*, Vol. 7, S. 308, 1965