

**EUR 582.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

WÄRMELEITFÄHIGKEIT EINIGER POLYPHENYLE  
UND POLYPHENYLMISCHUNGEN

von

F. W. REITER

1964



ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Abteilung für Wärmeübertragung

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt ;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird zum Preise von 50,— bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES — 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung

- an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) — Brüssel — Konto Nr. 964.558 ;
- an die BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY — New York — Konto Nr. 121.86 ;
- an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. — 10 Moor-gate, London E.C.2,

als Bezug ist anzugeben : « EUR 582.d — Wärmeleitfähigkeit einiger Polyphenyle und Polyphenylmischungen ».

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

# EUR 582.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

## WÄRMELEITFÄHIGKEIT EINIGER POLYPHENYLE UND POLYPHENYLMISCHUNGEN

von

F. W. REITER

1964



ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Abteilung für Wärmeübertragung



## INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG .....	5
2. EXPERIMENTELLER TEIL	
2.1. Aufbau der Apparatur .....	6
2.1.1. Wärmeleitfähigkeitszelle .....	6
2.1.2. Elektrische Messanordnung .....	7
2.1.3. Ofen und Regelung .....	8
2.2. Durchführung der Messungen .....	9
2.2.1. Apparatekonstante .....	9
2.2.2. Temperatureichung .....	9
2.2.3. $\lambda$ -Messung .....	0
2.3. Versuchssubstanzen .....	10
3. AUSWERTUNG UND ERGEBNISSE	
3.1. Berechnung eines unkorrigierten $\lambda$ -wertes .....	11
3.2. Korrekturen .....	13
3.2.1. Strahlung .....	13
3.2.2. Wärmeleitung durch die Drahtenden .....	14
3.2.3. Konvektion .....	15
3.2.4. Unsymmetrie an den Drahtenden .....	16
3.3. Fehlerbetrachtung .....	16
3.4. Ergebnisse .....	17
4. VERZEICHNIS DER SYMBOLE .....	19
5. LITERATURVERZEICHNIS .....	22
6. ABBILDUNGEN	



## 1. EINLEITUNG

Für die Darstellung von Wärmeübergangsmessungen mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen ist u. a. die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit des Wärmeübertragers notwendig. Da die wenigen Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit von organischen Reaktorkühlmitteln z. T. erheblich voneinander abweichen oder nicht bis zu genügend hohen Temperaturen durchgeführt worden sind, erschien es notwendig, neue eigene Untersuchungen auszuführen.

In dieser Arbeit wurden Messungen vom Schmelzpunkt bis etwa 50 °C unterhalb des normalen Siedepunktes durchgeführt. In einer weiteren Arbeit soll die Wärmeleitfähigkeit in einer Druckapparatur bis 450°C gemessen werden.

Als Methode wurde die stationäre Hitzdrahtmethode gewählt. Hier ist in der Achse eines Röhrchens von geringem Innendurchmesser ein Platindraht aufgespannt. Dem Draht wird durch Zufuhr elektrischer Leistung eine Übertemperatur über die Umgebung aufgeprägt. Aus zugeführter Leistung, Temperaturdifferenz zwischen Draht und Wand und einigen Lineardimensionen lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des Mediums zwischen Draht und Wand berechnen.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber anderen stationären Methoden - parallele Platten, konzentrische Kugeln oder konzentrische Zylinder - ist ausser der Einfachheit des Aufbaus: Der zentrale Platindraht dient gleichzeitig als wärmeabgebender, heisser Körper und als Widerstandsthermometer, wodurch eine mittlere Temperatur der emittierenden Oberfläche gemessen wird, während bei den anderen stationären Verfahren die Temperatur mit Thermoelementen nur an wenigen Punkten in einigem Abstand von den Oberflächen gemessen wird. Ein Nachteil der Hitzdrahtmethode ist, dass in der Nähe des Drahtes ein stärkerer Temperaturgradient herrscht, wodurch infolge eines etwaigen Wärmewiderstandes der Grenzschicht fest-flüssig ein grösserer Fehler entstehen kann als bei den anderen Methoden.

Zur Vermeidung von Konvektion werden bei den stationären Verfahren Flüssigkeitsschichten von 1 mm und weniger und Temperaturdifferenzen von einigen Grad verwendet. Dies erfordert eine gute Temperaturkonstanz und grosse Genauigkeit in der Zentrierung.

Instationäre Methoden, bei denen die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus einem Anlaufgebiet, in dem Konvektion noch nicht ausgebildet ist, erfolgt, haben gegenüber stationären Verfahren den Nachteil eines erheblichen elektronischen Aufwandes bei im allgemeinen geringerer Messgenauigkeit.

## 2. EXPERIMENTELLER TEIL

### 2.1. Aufbau der Apparatur.

#### 2.1.1. Wärmeleitfähigkeitszelle.

In Abb. 1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Wärmeleitfähigkeitszellen dargestellt. Zelle 1 wurde für Absolutmessungen an Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff bei 20 °C und Diphenyl und Dowtherm A vom Schmelzpunkt bis ca. 200 °C verwendet. In dieser Zelle trat oberhalb 200 °C - auch bei geringen Übertemperaturen von 0,5 °C und weniger - Konvektion auf. Für die Terphenyle wurde daher die Zelle 2 mit geringerem Kapillar-Innendurchmesser verwendet, bei der auch bei der höchsten Messtemperatur von ca. 320 °C keine Anzeichen von Konvektion beobachtet wurden. Die zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit notwendigen Abmessungen der beiden Zellen sind:

	Zelle 1	Zelle 2	Fehler
$l_0$ (cm)	20,37	20,22	0,01
$2 r_{00}$ (cm)	0,01018	0,01014	0,00001
$2 R_i$ (cm)	0,2058	0,0982	0,0001
$2 R_A$ (cm)	0,424	0,315	0,001

wo  $l_0$  und  $2 r_{00}$  Länge und Durchmesser des zentralen Pt-Drahtes bei 0°C und  $2 R_i$  und  $2 R_A$  innerer und äusserer Durchmesser der Kapillare ist. Die Kapillare ist aus Quarz und der zentrale Pt-Draht aus spektralreinem Material. In Zelle 1 erfolgt die Zentrierung des Messdrahtes durch zentral angebohrte Zuleitungsdrähte aus Platin, mit denen der Messdraht hart verlötet ist. Der obere Zuleitungsdraht sitzt stramm in der Kapillare, ein Verrutschen nach unten wird verhindert durch eine Verdickung des Drahtes. Der untere Zuleitungsdraht hat etwas geringeren Durchmesser als der Innendurchmesser der Kapillare und ist frei beweglich bei allen Temperaturen. Die Spannung des Messdrahtes erfolgt durch eine Wolframfeder, die an einem galgenförmigen Ansatz an der Quarzkapillare befestigt ist. Um zu verhindern, dass die Wolframfeder im Stromkreis liegt, wodurch unerwünschte Thermokräfte auftreten können, führt eine dünne Pt-Folie von 2 mm Breite und 0,01 mm Dicke zu zwei weiteren Zuleitungsdrähten, die nach aussen führen. Diese Zuleitungsdrähte sind am oberen Ende der Kapillare befestigt und am unteren geführt. Vom oberen Zuleitungsdraht führen gleichfalls zwei Zuleitungsdrähte nach aussen. Auf die Kapillare ist ein weiterer, 0,2 mm dicker, spektralreiner Pt-Draht bifilar aufgewickelt, mit dem die Temperatur der Aussenwand der Kapillare bestimmt werden kann. Von jedem Ende dieses Messdrahtes führen zwei

Pt-Zuleitungsdrähte nach aussen. Die Kapillare ist in der Mitte eines Schutzrohres von 15 mm Innendurchmesser angeordnet, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist und sich in einem elektrischen Heizofen befindet. Die Füllung der Kapillare erfolgt durch 2 Löcher von ca. 1 mm Durchmesser, von denen je eines am oberen und unteren Ende des zentralen Drahtes ist. Die insgesamt 8 Zuleitungsdrähte von den beiden zu messenden Widerständen sind aus Platin, um Thermokräfte zu vermeiden. Die Zuleitungsdrähte werden durch vakuumdichte Einschmelzungen in einem Glasstopfen, der das Schutzrohr nach oben abschliesst, herausgeführt. Ausserhalb des Schutzrohres wird auf Kupferdrähte übergegangen, die zu zwei Thomsonbrücken führen. Die Lötstellen befinden sich in einem Dewargefäss auf gleicher Temperatur. Über einen seitlichen Ansatzstutzen erfolgt die Füllung der Zelle. Geleert wird die Zelle über den gleichen Ansatz durch Kondensation in einen Abscheider.

Zelle 2 trägt über dem Mess-System, bestehend aus Kapillare und den beiden Widerstandsthermometern, ein weiteres enges Schutzrohr, wodurch die Füllmenge, die bei Zelle 1 50-60 cm<sup>3</sup> beträgt, auf 3-4 cm<sup>3</sup> reduziert wird. Die Wolframfeder muss hierdurch nach oben verlegt werden.

### 2.1.2. Elektrische Messanordnung.

Für die Messung der Widerstände des zentralen Pt-Drahtes und des Pt-Drahtes auf der Kapillarwand werden je eine Wolff-Thomsonbrücke (Klasse 0,01) mit 6 Dekaden verwendet. Als Nullinstrument für beide Messkreise gemeinsam dient ein Kipp-Doppelspulengalvanometer sehr hoher Spannungsempfindlichkeit. Ein thermokraftfreier Umschalter erlaubt die Ablesung der beiden Widerstände innerhalb 5 Sekunden.

Der Widerstand des zentralen Pt-Drahtes beträgt bei 0 °C ca. 2,5 Ohm, der des äusseren ca. 1,6 Ohm. Damit entspricht eine Einheit der letzten Dekade beim inneren Draht 0,001 °C und beim äusseren Draht 0,0015 °C. Für den äusseren Draht wird ein Messtrom verwendet, der einerseits eine Temperaturänderung von 0,001 °C am Galvanometer deutlich erkennen lässt und andererseits den Draht möglichst wenig erwärmt. Im allgemeinen betrug diese Erwärmung etwa 0,002 °C. Ihre Auswirkung auf die Temperaturdifferenz zwischen innerem und äusserem Draht wurde untersucht und bei den Messungen berücksichtigt. Der innere Draht dient gleichzeitig als Wärmequelle und Widerstandsthermometer. Die bei den Messungen verwendeten Aufheiztemperaturen betragen 0,2 - 2 °C. Bei den hierzu notwendigen Heizströmen entspricht eine Temperaturänderung von 0,001 °C einem Galvanometerauschlag von 1 - 3 mm. Somit können sowohl für den inneren als auch den äusseren Draht Temperaturänderungen von 0,001 °C deutlich gemessen werden.

Zu Beginn jeder  $\lambda$ -Messung bestimmt man mit kleinen Aufheizungen die Widerstandswerte von innerem und äusserem Draht bei einer gleichen Temperatur. Da der Temperaturkoeffizient des Widerstandes beider Drähte genauer als 0,05 % bekannt ist und Temperaturänderungen bei den Aufheizungen für die eigentliche  $\lambda$ -Messung von der zuvor bestimmten gemeinsamen Bezugstemperatur aus gemessen werden, ist die Temperaturdifferenz zwischen Draht und Wand mit einem Fehler kleiner als 0,002 °C behaftet. Bei Durchführung von 4 Einzelbestimmungen reduziert sich der Fehler auf kleiner als 0,001 °C.

Im Stromkreis des inneren Drahtes befinden sich noch 2 parallel geschaltete Schiebewiderstände, mit denen sich jeder gewünschte Heizstrom genau einstellen lässt, und ein Normal-Milliamperemeter (Kl. 0, 1), das noch zur Bestimmung der Heizleistung  $i^2 W$  notwendig ist. Da das Verhältnis Normalwiderstand zu Festwiderstand in der Brücke zu 1000 ist, fließen nur 99,9 % des am Instrument abgelesenen Stromes durch den inneren Draht, was bei der Berechnung der Heizleistung berücksichtigt wurde. Im Stromkreis des äusseren Drahtes befinden sich gleichfalls ein Schiebewiderstand und ein Milliamperemeter (Kl. 1, 5).

### 2. 1. 3. Ofen und Regelung.

Die Versuchstemperaturen werden erzeugt durch einen elektrischen Heizofen (Abb. 2), der infolge seiner grossen Masse gegenüber kurzzeitigen Temperaturschwankungen unempfindlich ist. Die Heizwicklung ist auf ein mit Glimmer isoliertes Aluminiumbronzerohr gewickelt und wird aus einer stabilisierten Spannungsquelle gespeist. Innerhalb des Heizrohres befindet sich ein Aluminiumblock mit einer zentralen Bohrung, die die Wärmeleitfähigkeitszelle aufnimmt. Auf diesen Block ist eine weitere Heizwicklung aus Pt-Folie gewickelt, die gegen Block und Heizrohr durch Glimmer isoliert ist. Block und Heizrohr sind nach aussen durch Keramikstopfen isoliert.

Der Temperaturgradient in der Bohrung in Längsrichtung des Ofens ist dort, wo die Messzelle sich befindet, ausserordentlich klein und beträgt etwa 0,01 °C/cm, d.h. zwischen unterem und oberem Ende des zentralen Messdrahtes herrscht eine Temperaturdifferenz von 0,2-0,3 °C, wobei unten die niedrigere Temperatur ist.

Die innere Heizwicklung aus Pt-Folie wird geregelt mit Hilfe eines Photozellenreglers (Abb. 3), der ähnlich aufgebaut ist wie ein von WITTIG und KEMENY [ R. 1 ] beschriebener. Die Pt-Folie liegt in einer Wheatstone-Brücke, die von einem 24 V-Bleisammler gespeist wird. Im Stromkreis mit der Brücke liegt noch ein Schiebewiderstand  $S_1$  zur Einstellung des Heizstromes und ein weiterer Schiebewiderstand

S<sub>2</sub>, zu dem die Sekundärseite eines Relais parallel liegt. Ein Galvanometer im Querarm der Brücke schaltet über eine Photozelle dieses Relais. Der Heizstrom wird durch Kurzschluss von S<sub>2</sub> erhöht, wenn die Temperatur oder der Widerstand der Folie unter den am Widerstand R<sub>2</sub> eingestellten Wert abgesunken ist, und erniedrigt durch Öffnen der Sekundärseite des Relais, wenn der Widerstand der Folie den an R<sub>2</sub> eingestellten Wert überschreitet. Die Schaltfrequenz des Reglers betrug 0,5/sec, Ein- und Ausschaltzeiten waren etwa gleich. Die Schaltimpulse wurden durch den nachgeschalteten Aluminiumblock, der als Tian'scher Ausgleichkörper wirkt, gedämpft, sodass in der Wärmeleitfähigkeitszelle keine kurzzeitigen Temperaturschwankungen zu bemerken sind. Die langzeitigen Temperaturschwankungen - etwa über die Dauer einer Stunde - waren im allgemeinen nicht grösser als 0,02 °C.

## 2.2. Durchführung der Messungen.

### 2.2.1. Apparatekonstante.

Einige Lineardimensionen sind zur Absolutberechnung von Wärmeleitwerten notwendig. Die Länge des zentralen Messdrahtes wurde mit einem Kathetometer bestimmt. Der Durchmesser des Drahtes wurde unterm Messmikroskop und durch Auswägen einiger Drahtstücke mit zuvor bestimmter Länge auf einer Mikrowaage gemessen. Der innere Durchmesser der Quarzkapillare wurde durch Auswägen mit Quecksilber und der äussere Durchmesser mit einer Mikrometerschraube bestimmt.

Die Messungen mit Zelle 1 wurden mit Hilfe der so berechneten Apparatekonstanten, die Messungen mit Zelle 2 wurden wegen der grösseren Schwierigkeit im Zentrieren relativ zu dem mit Zelle 1 gefundenen  $\lambda$ -Wert von Benzol bei 20 °C ausgewertet.

Nach jeder Messreihe wurde die Wärmeleitfähigkeit von Benzol bei 20 °C erneut gemessen, um etwaige Änderungen der Apparatekonstanten feststellen zu können.

### 2.2.2. Temperatureichung.

Im zusammengebauten Zustande wurde die Wärmeleitfähigkeitszelle bei ca. 800 °C einige Stunden ausgeheizt und die Pt-Drähte dadurch gealtert. Danach wurden die Widerstände der Pt-Drähte bei 0°C im Eisbad, bei 100 °C im Wassersiedethermostaten und bei 444,6 °C im Schwefelsiedethermostaten gemessen. Luftdruckkorrekturen wurden angebracht und auf die Reinheit der verwendeten Substanzen geachtet. Aus den 3 Eichmessungen wurden sowohl für den inneren als auch den

äusseren Draht je eine Gleichung der Form:

$$W(t) = W_0 (1 + At + Bt^2)$$

aufgestellt.  $W_0$  ist der Widerstand bei 0°C. Für die etwas anders definierten Konstanten  $\alpha$  und  $\delta$  der Callendar'schen Gleichung wurde z. B. für den inneren Draht erhalten:

$$\alpha = 3,9212 \cdot 10^{-3}, \quad \delta = 1,497$$

was zeigt, dass die verwendeten Pt-Drähte den Bedingungen für Widerstandsthermometrie entsprachen. Nach jeder Messreihe wurden die Widerstände bei 0° und 100 °C erneut gemessen. Die Änderungen infolge weiterer Alterung waren nicht grösser als 0,01 %.

### 2.2.3. $\lambda$ -Messung.

Nach Erreichen einer konstanten Temperatur in der Wärmeleitfähigkeitszelle wird dem zentralen Draht eine bestimmte Leistung aufgebracht. Der äussere Draht erhält einen sehr kleinen Strom, der eine genaue Temperaturmessung bei möglichst geringer Eigenerwärmung ermöglicht. Nach ca. 20 Minuten ist der stationäre Zustand erreicht und nun wird in möglichst geringem Zeitabstand der Widerstand des inneren und äusseren Drahtes bestimmt. Diese Messungen werden 4 mal nacheinander ausgeführt.

Die Bestimmungen bei einer bestimmten Aufheizung werden nun bei verschiedenen anderen Aufheizungen wiederholt. Im allgemeinen wurden Ströme von 50, 100, 120, 135 und 150 mA verwendet, welche zu Drahtübertemperaturen von 0,2 - 2 °C führten.

### 2.3. Versuchssubstanzen.

Diphenyl-, o-, m- und p-Terphenyl wurden in der Chemischen Abteilung des G.F.Z. Ispra durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Gaschromatographisch waren keine Verunreinigungen nachzuweisen.

Gilotherm und OM<sub>2</sub> sind Produkte von Progil-Frankreich- folgender Zusammensetzung:

Gilotherm: Eutektische Mischung von Diphenyl (26,5 %) und Diphenyloxyd (73,5 %), also gleiches Produkt wie Dowtherm A, VOT oder Diphyl.

OM<sub>2</sub>: o-Terphenyl 25,5 %, m-Terphenyl 72,1 %, p-Terphenyl 2,1 %, Diphenyl und HBR <1 %.

### 3. AUSWERTUNG UND ERGEBNISSE.

#### 3.1. Berechnung eines unkorrigierten $\lambda$ -Wertes

Die Wärmeleitfähigkeit ist definiert durch:

$$\dot{q}_F = -\lambda \frac{dt}{dx} \quad (3)$$

wo  $\dot{q}_F$  die Wärmestromdichte ist. Die Wärmeleitungsgleichung lautet für den stationären Fall bei Abwesenheit von Wärmequellen:

$$\Delta t = 0 \quad (4)$$

Für ein zylindersymmetrisches System wie das hier vorliegende erhält man daraus bei Annahme rein radialen Wärmeflusses:

$$\lambda = \frac{\ln \frac{R_i}{r_o}}{2\pi l} \frac{\dot{q}}{t_o - t_i} \quad (5)$$

wo  $2r_o$  und  $l$  Durchmesser und Länge des zentralen Messdrahtes,  $2R_i$  der Innendurchmesser der Kapillare,  $\dot{q}$  die vom Draht durch Wärmeleitung durch das umgebende Medium abgegebene Leistung und  $t_o$  und  $t_i$  die Temperatur an der Drahtoberfläche und der inneren Oberfläche der Wand ist. Für  $\dot{q}$  gilt:

$$\dot{q}_E + \dot{q} + \dot{q}_S + \dot{q}_D + \dot{q}_K = 0 \quad (6)$$

d.h. die im Draht erzeugte elektrische Leistung  $\dot{q}_E$  wird abgeführt

durch Wärmeleitung durch die Flüssigkeit ( $\dot{q}$ ), durch Strahlung ( $\dot{q}_S$ ), durch Wärmeleitung durch die Drahtenden ( $\dot{q}_D$ ), und ev. durch Konvektion ( $\dot{q}_K$ ).

Da im Versuch die Aussentemperatur  $t_A$  der Wand gemessen wird, muss in Gl.(5)  $t_A$  an Stelle von  $t_i$  eingeführt werden. Dies geschieht mit Hilfe der Wärmewiderstände:

$$\begin{aligned} \frac{t_o - t_A}{\dot{q}} &= \frac{t_o - t_i}{\dot{q}} + \frac{t_i - t_A}{\dot{q}} \\ &= \frac{1}{2\pi \ell \lambda} \ln R_i/r_o + \frac{1}{2\pi \ell \lambda_{Qu}} \ln R_A/R_i \end{aligned} \quad (7)$$

wo  $2 R_A$  der Aussendurchmesser der Kapillare und  $\lambda_{Qu}$  die Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas ist. Für  $\lambda$  folgt:

$$\lambda = \frac{\frac{\ln R_i/r_o}{2\pi \ell} \frac{\dot{q}}{t_o - t_A}}{1 - \frac{1}{\lambda_{Qu}} \frac{\ln R_A/R_i}{2\pi \ell} \frac{\dot{q}}{t_o - t_A}} \quad (8)$$

Für die praktische Anwendung dieser Gleichung ist noch zu berücksichtigen, dass die Temperatursausdehnung von  $\ell$  und  $r_o$  bei der hier angestrebten Genauigkeit nicht vernachlässigt werden darf. Mit  $\alpha_{pt} = 0,9 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  lautet Gl.(8) für die hier verwendete Apparatur:

$$\lambda = \frac{\frac{\ln R_i/r_{oo}}{2\pi \ell_o} \frac{\dot{q}}{t_o - t_A}}{1 - \frac{1}{\lambda_{Qu}} \frac{\ln R_A/R_i}{2\pi \ell} \frac{\dot{q}}{t_o - t_A}} (1 - 1,2 \cdot 10^{-5} t) \quad (9)$$

wo  $t = \frac{t_o + t_A}{2}$  die mittlere Versuchstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ) und  $r_{oo}$  und  $\ell_o$  die Werte bei  $0^{\circ}\text{C}$  sind.

### 3.2. Korrekturen

#### 3.2.1. Strahlung

Die Strahlung eines grauen Körpers gehorcht einem modifizierten Stephan-Boltzmann'schen Gesetz:

$$\dot{q}_{\text{Str}} = F \beta_s T^\gamma \quad (10)$$

F ist die Oberfläche und T die Kelvin-Temperatur des Strahlers. Die Konstanten  $\beta_s$  und  $\gamma$  wurden einer früheren Arbeit [R. 2] mit einer ähnlichen Apparatur entnommen:

$$\beta_s = 7,2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ sec } [^\circ\text{K}]^\gamma}; \quad \gamma = 4,80$$

Die vom Draht durch Strahlung abgeführte Leistung ergibt sich als Differenz von abgestrahlter und zugestrahlter Leistung:

$$\begin{aligned} \dot{q}_S &= -2\pi r_o \ell \beta_s T_o^\gamma + 2\pi r_o \ell \beta_s (T_o - \vartheta_s)^\gamma \quad (11) \\ &= -2\pi r_o \ell \beta_s T^{\gamma-1} \vartheta_s \end{aligned}$$

wenn  $\vartheta_s \ll T = \frac{T_o + T_A}{2}$

$T_o$  und  $T_A$  sind die Kelvin-Temperaturen von Draht und Wand.

Für eine evakuierte Zelle wäre  $\vartheta_s = T_o - T_A$ . Bei der höchsten hier verwendeten Temperatur ( $320^\circ\text{C}$ ) wäre der Strahlungsanteil am Gesamtenergieverlust des Drahtes 0,5 %, wenn man hier auch einmal annimmt  $\vartheta_s = T_o - T_A$ . In einer mit Materie gefüllten Zelle, in der Absorption stattfindet, ist der Strahlungsanteil geringer oder, wenn die Form der Gl. (11) beibehalten werden soll,  $\vartheta_s < T_o - T_A$ . Ohne eine genaue Rechnung durchzuführen, wird

$$\vartheta_s = \frac{T_o - T_A}{2}$$

gesetzt, was in Anbetracht der Kleinheit des Strahlungsanteils keinen grossen Fehler bedingen kann.

### 3.2.2. Wärmeleitung durch die Drahtenden

Die Wärmeleitung durch die Drahtenden kann aus der Wärmebilanz des Drahtes Gl.(6) ermittelt werden. Auf die Längeneinheit bezogen gilt:

$${}^1\dot{q}_E + {}^1\dot{q} + {}^1\dot{q}_S + {}^1\dot{q}_D = 0 \quad (12)$$

wenn keine Konvektion vorhanden ist. Hierin ist:

$$\begin{aligned} {}^1\dot{q}_E &= i^2 W(t_0) = a_1 \\ {}^1\dot{q} &= -\frac{2\pi\lambda}{\ln R_i/r_0} \left( 1 - \frac{\lambda}{\lambda_{Qu}} \frac{\ln R_A/R_i}{\ln R_i/r_0} \right) \vartheta \\ &= -a_2 \vartheta, \quad \text{wo } \vartheta = t_0 - t_A = 2 \vartheta_s \\ {}^1\dot{q}_S &= -2\pi r_0 \beta_s T^{\delta-1} \vartheta_s = -a_3 \vartheta_s = -\frac{a_3}{2} \vartheta \\ {}^1\dot{q}_D &= \lambda_{pt} \pi r_0^2 \frac{d^2 \vartheta}{dz^2} = a_4 \frac{d^2 \vartheta}{dz^2} \end{aligned} \quad (13)$$

da der Temperaturgradient im Draht nur in Längsrichtung verläuft. Der Nullpunkt der  $z$ -Achse sei der Mittelpunkt des Drahtes, die Drahtenden also bei  $\pm l/2$ . Dann ist stets  $\frac{d^2 \vartheta}{dz^2} \leq 0$ . Für Gl. (12) erhält man:

$$a_4 \frac{d^2 \vartheta}{dz^2} - \left( a_2 + \frac{a_3}{2} \right) \vartheta + a_1 = 0 \quad (14)$$

Mit  $\vartheta(\pm l/2) = 0$  und  $\left( \frac{d\vartheta}{dz} \right)_{z=0} = 0$  lautet die Lösung:

$$\vartheta(z) = \frac{a_1}{a_2 + \frac{a_3}{2}} \left( 1 - \frac{\cosh az}{\cosh \frac{a l}{2}} \right), \quad \text{wo } a^2 = \frac{a_2 + \frac{a_3}{2}}{a_4} \quad (15)$$

Aus Gl. (13) folgt:

$${}^1 \dot{q}_D = a_4 \frac{d^2 \vartheta}{dz^2} = -a_1 \frac{\cosh az}{\cosh \frac{al}{2}} \quad (16)$$

$$\dot{q}_D = \int_{-l/2}^{+l/2} {}^1 \dot{q}_D dz = -\frac{2 a_1}{a} \operatorname{tgh} \frac{al}{2} \quad (17)$$

In diesem Ergebnis ist noch  $a$  und damit  $a_2$  und das noch unbekannte  $\lambda$  enthalten. Man setzt für  $\lambda$  zunächst einen unkorrigierten Wert ein, den man aus Gl. (5) erhält, wenn man für  $\dot{q}$  setzt  $i^2 W(t_0) - \dot{q}_S$  und erhält damit die erste Näherung  $\dot{q}_D^{(1)}$ . Die zweite Näherung, die man erhält, wenn man in Gl. (5) für  $\dot{q}$  setzt  $i^2 W(t_0) - \dot{q}_S - \dot{q}_D^{(1)}$ , liefert ein  $\dot{q}_D^{(2)}$ , das genügend genau mit dem Grenzwert der Folge  $\dot{q}_D^{(n)}$  übereinstimmt. Bei den hier durchgeführten Versuchen betrug der Anteil der Wärmeleitung durch die Drahtenden an der Gesamtwärmeabgabe des Drahtes 1,3 - 1,5 %.

### 3.2.3. Konvektion

Verschiedene Autoren [R. 3, 4, 5] beobachteten, dass in zylindersymmetrischen Wärmeleitfähigkeitszellen keine oder nur verschwindend geringe Konvektion auftrat, solange die Bedingung

$$\operatorname{Gr} \cdot \operatorname{Pr} = \frac{g \beta \varrho^2 c_p (R_i - r_0)^3 \vartheta}{\lambda \cdot \mu} < 1000$$

erfüllt war. Hierin ist  $g$  die Erdbeschleunigung,  $\beta$  der Ausdehnungskoeffizient,  $\varrho$  die Dichte,  $c_p$  die spezifische Wärme und  $\mu$  die Viskosität.

Abb. 4 zeigt eigene Messungen an Benzol, Toluol, und Tetrachlorkohlenstoff bei 20° C. Hiernach kann Konvektion vernachlässigt werden, wenn  $\operatorname{Gr} \cdot \operatorname{Pr} < 600$  ist.  $\lambda$  ist der gemessene Wärmeleitwert und  $\lambda_0$  der

bei niedrigen Gr·Pr-Zahlen gemittelte. Bei allen hier durchgeführten Messungen an Polyphenylen war Gr·Pr < 500. Für jede  $\lambda$ -Messung bei einer bestimmten Temperatur wurden verschiedene Aufheizungen und damit  $\hat{\theta}$  verwendet, sodass bei jeder Messung die Abwesenheit von Konvektion geprüft wurde.

### 3.2.4. Unsymmetrie an den Drahtenden

Die Annahme rein radialen Wärmeflusses ist an den Drahtenden nicht mehr erfüllt, wo eine zusätzliche axiale Komponente auftritt. Gl.(9) liefert damit einen zu hohen Wert für  $\lambda$ . KANNULUIK and MARTIN [ R. 6 ] fanden einen Korrekturwert von etwas weniger als 1 % für eine Drahtlänge von 10,6 cm, in weiten Grenzen unabhängig von der Wärmeleitfähigkeit der Umgebung des Drahtes. Für einen 20,3 cm langen Draht wird die Korrektur etwa 0,5 % betragen. Um diese Grösse wurden alle  $\lambda$ -Werte noch korrigiert.

### 3.3. Fehlerbetrachtung

Die Genauigkeit in der Messung und Berechnung der Einzelgrössen der Gl.(9) und ihr Einfluss auf das Resultat soll abgeschätzt werden:

Nach Abschnitt 2.1.1. wird der Fehler in der Bestimmung von  $\ln \frac{R_i}{r_{oo}}$  und  $\ell_o$  auf je 0,1 % geschätzt. Die Apparatekonstante  $\frac{\ln \frac{R_i}{r_{oo}}}{2\pi\ell_o}$  wurde erhalten, für ein zylindersymmetrisches Problem mit rein radialem Wärmefluss. Eine geringe Exzentrizität des Messdrahtes in der Kapillare ergibt keinen grossen Fehler, da die Korrektur mit dem Quadrat der Abweichung des Drahtes aus der Mitte wächst. Wenn  $\delta_i$  diese Abweichung ist, ist für  $\ln \frac{R_i}{r_{oo}}$  zu setzen:

$$\ln \left( \frac{R_i}{r_{oo}} - \frac{R_i}{r_{oo}} \frac{\delta_i^2}{R_i^2 - r_{oo}^2} \right)$$

Eine Abweichung von 10 % wäre durch Betrachtung mit einer Lupe deutlich zu erkennen gewesen, wurde aber nicht beobachtet.

Rechnet man doch mit einer Abweichung von 10 %, so ist der relative Fehler in  $\ln R_i/r_{00}$  kleiner als 0,5 %.

Der Gesamteffekt der Unsymmetrie an den Drahtenden beträgt 0,5 %. Der Fehler wird auf 0,2 % geschätzt.

Der Fehler der in  $\dot{q} = i^2 W - \dot{q}_S - \dot{q}_D$  auftretenden Einzelgrössen wird mit 0,3 %, 0,2 % und 0,2 % veranschlagt.

Die Temperaturdifferenz ist nach 2.1.2. um  $0,001^\circ \text{C}$  unsicher. Bei einer mittleren Differenz von  $0,5^\circ \text{C}$  beträgt der Fehler 0,2 %.

Die Korrektur des Temperaturabfalls im Quarzglas ist 2 - 4 % der Gesamttemperaturdifferenz. Als Unsicherheit wird 0,2 % angenommen.

Setzt man diese Einzelfehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zusammen, so resultiert ein wahrscheinlicher Fehler von 0,75 %. Die Addition der Einzelfehler ergibt als absoluten Fehler 2 %. Als Unsicherheit dieser Messungen soll 2 % angenommen werden, da u. U. zusätzliche Einflüsse vorhanden sind wie etwa ein Wärmewiderstand in der Grenzschicht fest-flüssig, über dessen Vorhandensein und Grösse bisher keine genauen Untersuchungen vorliegen.

### 3.4. Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in den Abbildungen 5 - 10 und in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Ausgeglichene Wärmeleitwerte ( $\text{W/m } ^\circ\text{C}$ )

t ( $^\circ\text{C}$ )	Diphenyl	o-	m-	p-	OM <sub>2</sub>	Dowtherm A
			Terphenyl			
50						0,134
100	0,133	0,127	0,134		0,131	0,127
150	0,125	0,122	0,131		0,127	0,120
200	0,117	0,117	0,128		0,124	0,113
250	(0,110)	0,112	0,125	0,126	0,120	(0,106)
300		0,106	0,121	0,118	0,116	
350		(0,100)	0,117	0,111	(0,112)	

Die Abbildungen 5 - 10 enthalten ausserdem Werte anderer Autoren [R. 5, 7.-12]. Die Abweichungen betragen bis zu 12 %. Häufig ist der Temperaturverlauf verschieden, was bei Extrapolation zu höheren Temperaturen zu noch grösseren Unterschieden führen würde.

Beim m-Terphenyl und OM<sub>2</sub> weichen die Messwerte bei den jeweils höchsten Temperaturen um 1,5 bzw. 3 % von den ausgeglichenen Kurven ab, während die sonstigen Abweichungen im allgemeinen kleiner als 0,5 % sind. Diese grösseren Abweichungen können bedingt sein durch eine Reaktion der Flüssigkeitsmolekeln am Platindraht.

Für OM<sub>2</sub> wurden noch Werte berechnet, die aus einem additiven Ansatz:

$$\lambda_M = \gamma_1 \lambda_1 + \gamma_2 \lambda_2 + \gamma_3 \lambda_3$$

erhalten wurden, wo  $\gamma_i$  und  $\lambda_i$  Molenbruch und Wärmeleitwert des i-ten Bestandteils ist. Dabei wurden der gleiche Temperaturanstieg und etwa 1 % grössere Werte als bei den Direktmessungen gefunden.

4. VERZEICHNIS DER SYMBOLE

<u>Symbole</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
A, B	Konstante der Widerstands-Temperatur-abhängigkeit von Pt	$(^{\circ}\text{C})^{-1}, (^{\circ}\text{C})^{-2}$
$c_p$	spezifische Wärme	J/kg $^{\circ}\text{C}$
F	Oberfläche eines Strahlers	$\text{m}^2$
g	Erdbeschleunigung	$\text{m}/\text{sec}^2$
i	Strom	A
$\ell$	Länge des Meßdrahtes	cm
$\ell_0$	Länge des Meßdrahtes bei $0^{\circ}\text{C}$	cm
$\dot{q}$	vom Draht durch Wärmeleitung durch die umgebende Flüssigkeit abgeführte Leistung	W
$\dot{q}_D$	vom Draht durch Wärmeleitung durch die Drahtenden abgeführte Leistung	W
$\dot{q}_E$	im Draht erzeugte elektrische Leistung	W
$\dot{q}_F$	durch die Flächeneinheit strömende Leistung	$\text{W}/\text{m}^2$
$\dot{q}_K$	vom Draht durch Konvektion abgeführte Leistung	W
$\dot{q}_S$	vom Draht durch Strahlung abgeführte Leistung	W
$\dot{q}_{\text{Str}}$	von einem beliebigen Körper durch Strahlung abgeführte Leistung	W

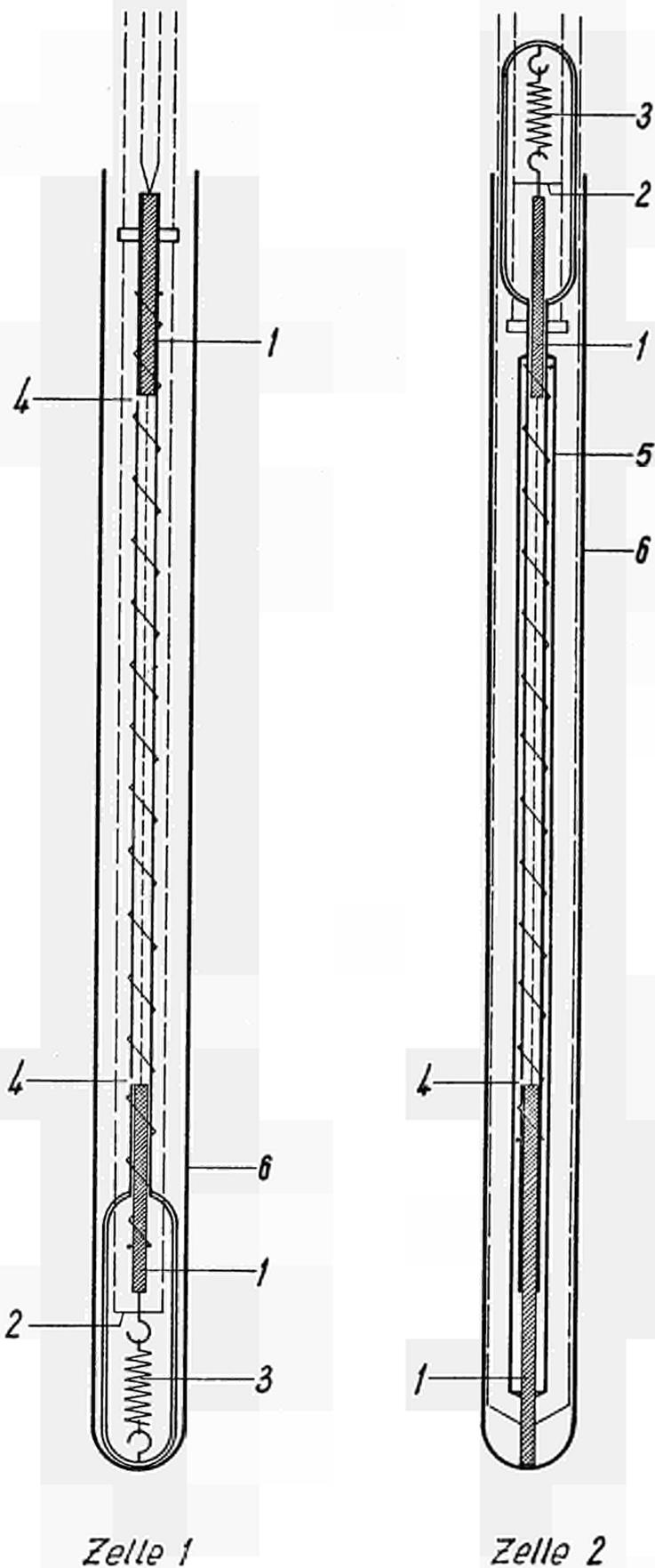
${}^1\dot{q} \dots {}^1\dot{q}_s$	auf die Längeneinheit bezogene Werte von $\dot{q} \dots \dot{q}_s$	W/m
$2R_A$	Aussendurchmesser der Quarzkapillare	cm
$2R_i$	Innendurchmesser der Quarzkapillare	cm
$2r_o$	Durchmesser des Messdrahtes	cm
$2r_{o0}$	Durchmesser des Messdrahtes bei $0^\circ\text{C}$	cm
$T, t$	Temperatur	$^\circ\text{K}, ^\circ\text{C}$
$T_o, t_o$	Temperatur des Messdrahtes	$^\circ\text{K}, ^\circ\text{C}$
$T_A, t_A$	Temperatur an der Aussenwand der Kapillare	$^\circ\text{K}, ^\circ\text{C}$
$t_i$	Temperatur an der Innenwand der Kapillare	$^\circ\text{C}$
$W$	Widerstand des Messdrahtes	Ohm
$W_o$	Widerstand des Messdrahtes bei $0^\circ\text{C}$	Ohm
${}^1W$	Widerstand der Längeneinheit des Messdrahtes	Ohm/cm
$Z$	Koordinate in Längsrichtung des Messdrahtes	cm
$\alpha$	mittlerer Temperaturbeiwert von Pt zwischen $0$ und $100^\circ\text{C}$	$(^\circ\text{C})^{-1}$
$\beta$	Ausdehnungskoeffizient	$(^\circ\text{C})^{-1}$
$\beta_s$	Konstante des Strahlungsgesetzes	$\text{cal/cm}^2 \text{ sec } [^\circ\text{K}]^{\delta}$

$\delta$	Exponent des Strahlungsgesetzes	-
$\delta_i$	Molenbruch der i. ten Komponente	-
$\Delta$	Laplace'scher Operator	-
$\delta$	2. Konstante der Widerstands-Temperatur- Abhängigkeit von Pt nach Callendar	-
$\delta_i$	Abweichung des Messdrahtes aus der Mitte der Kapillare	cm -
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/m °C
$\lambda_0$	Wärmeleitfähigkeit bei Gr · Pr < 500	W/m °C
$\lambda_i$	Wärmeleitfähigkeit der i. ten Komponente	W/m °C
$\lambda_{Pt}$	Wärmeleitfähigkeit von Platin	W/m °C
$\lambda_{Qu}$	Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas	W/m °C
$\mu$	Viskosität	kg/m sec
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\delta$	Temperaturdifferenz zwischen Draht und Wand	°C
$\delta_s$	wirksame Temperaturdifferenz zwischen Draht und Umgebung bezüglich Strahlung	°C

---

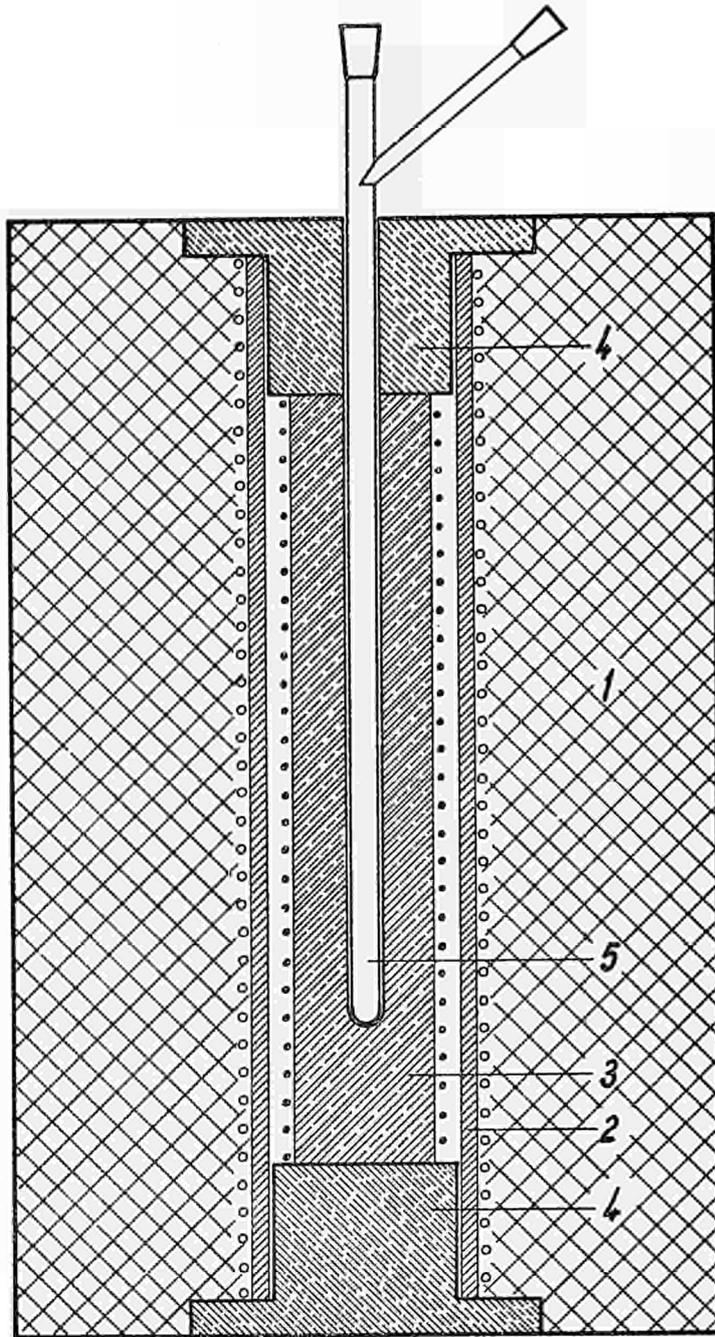
5. LITERATURVERZEICHNIS

- R.1 F. E. WITTIG und G. KEMENY,  
Chem. Ing. Techn. 32 , 685 (1960)
- R.2 K. SCHÄFER und F. W. REITER,  
Zeitschr. f. Elektrochemie 61, 1230 (1957).
- R.3 W. BECKMANN,  
Forschungsber., Ver. deutscher Ing. 2, 165, (1931)
- R.4 H. KRAUSSOLD,  
Forschungsber. Ver. deutscher Ing. 5, 186, (1934).
- R.5 V. V. KERZHENTSEV und N. B. VARGAFTIK,  
Khim. Prom. 3, 82, (1950).
- R.6 W. G. KANNULUIK and L. H. MARTIN,  
Proc. Roy. Soc. A144, 496 (1934).
- R.7 H. ZIEBLAND and J. T. A. BURTON,  
J. Chem. Eng. Dat. 6, 579, (1961).
- R.8 J. K. HORROCKS and E. Mc LAUGHLIN,  
Proc. Roy. Soc. A273, 259 (1963).
- R.9 R. BESSOUAT, S. ELBERG et al.,  
Mitt. z. 7. Nucl. Tagung, Rom, Juni 1962.
- R.10 R. BESSOUAT, S. ELBERG et al.,  
Rapp. Trimestr. No. 8 (Dec. 1962) Contr. CEA-Euratom  
No. 007-60-12 ORGF
- R.11 Monsanto Research Corp., Rep. No. IDO-11004
- R.12 J. R. WOOLF and W. L. SIBBIT,  
Ind. Eng. Chem. 46, 1947, (1954).



----- zentraler Messdraht  
 - - - - - Zuleitungsdrähte

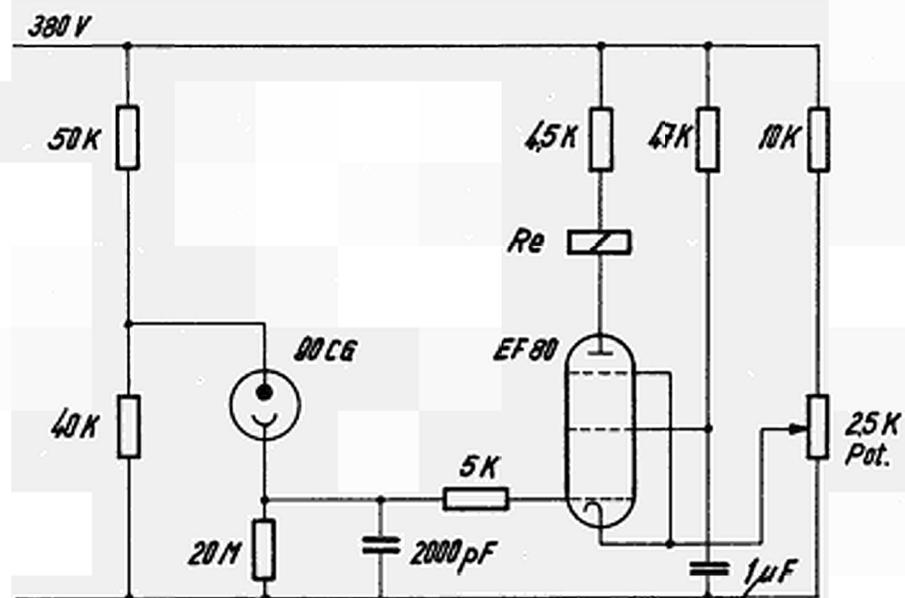
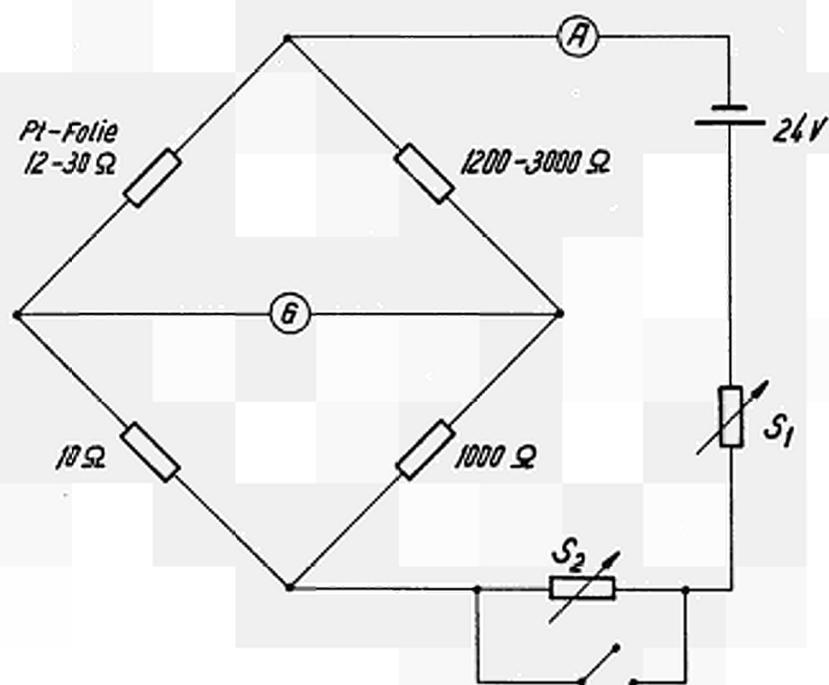
- 1 Führungsdrähte
- 2 Pt-Folie
- 3 Wolframfeder
- 4 Einfülllöcher
- 5 Inneres Schutzrohr
- 6 Äußeres Schutzrohr



- 1 Isolierung
- 2 Heizrohr
- 3 Metallblock
- 4 Keramikstopfen
- 5 Wärmeleitfähigkeitszelle

Anordnung der Wärmeleitfähigkeitszelle im Ofen

Abb. 2



*Ofenregelung (im wesentlichen nach Wittig und Kemeny [RU])*

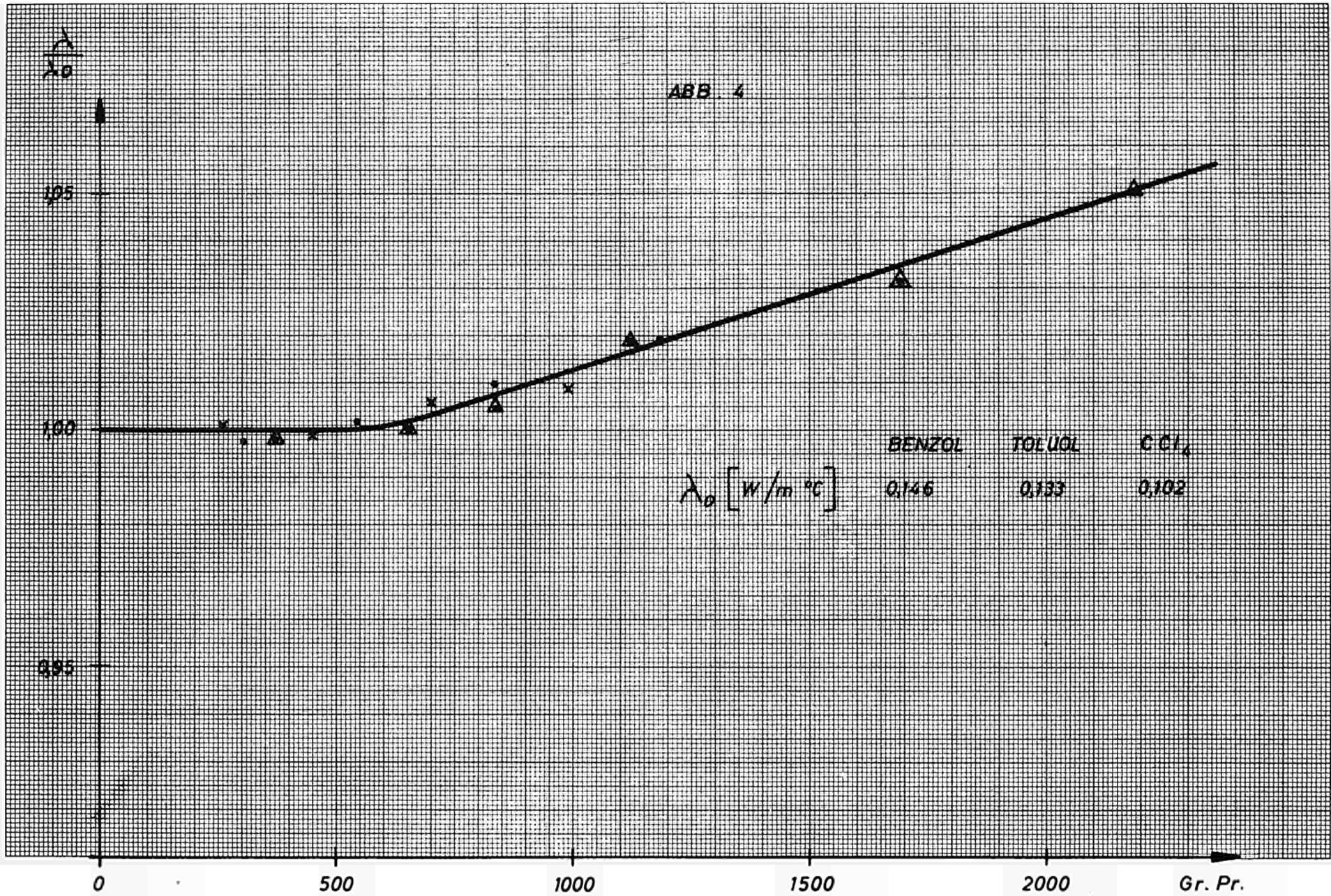


ABB. 5 WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON DIPHENYL

$\lambda$   
(W/m<sup>2</sup>sec<sup>2</sup>C)

0,13

0,12

0,11

- DIESE ARBEIT
- - - ZIEBLAND AND BURTON (R.7)
- HORROCKS AND MCLAUGHLIN (R.8)
- - - BESSOUAT EL AL. (R.9)

1%

50

100

150

200

250

T(°C)

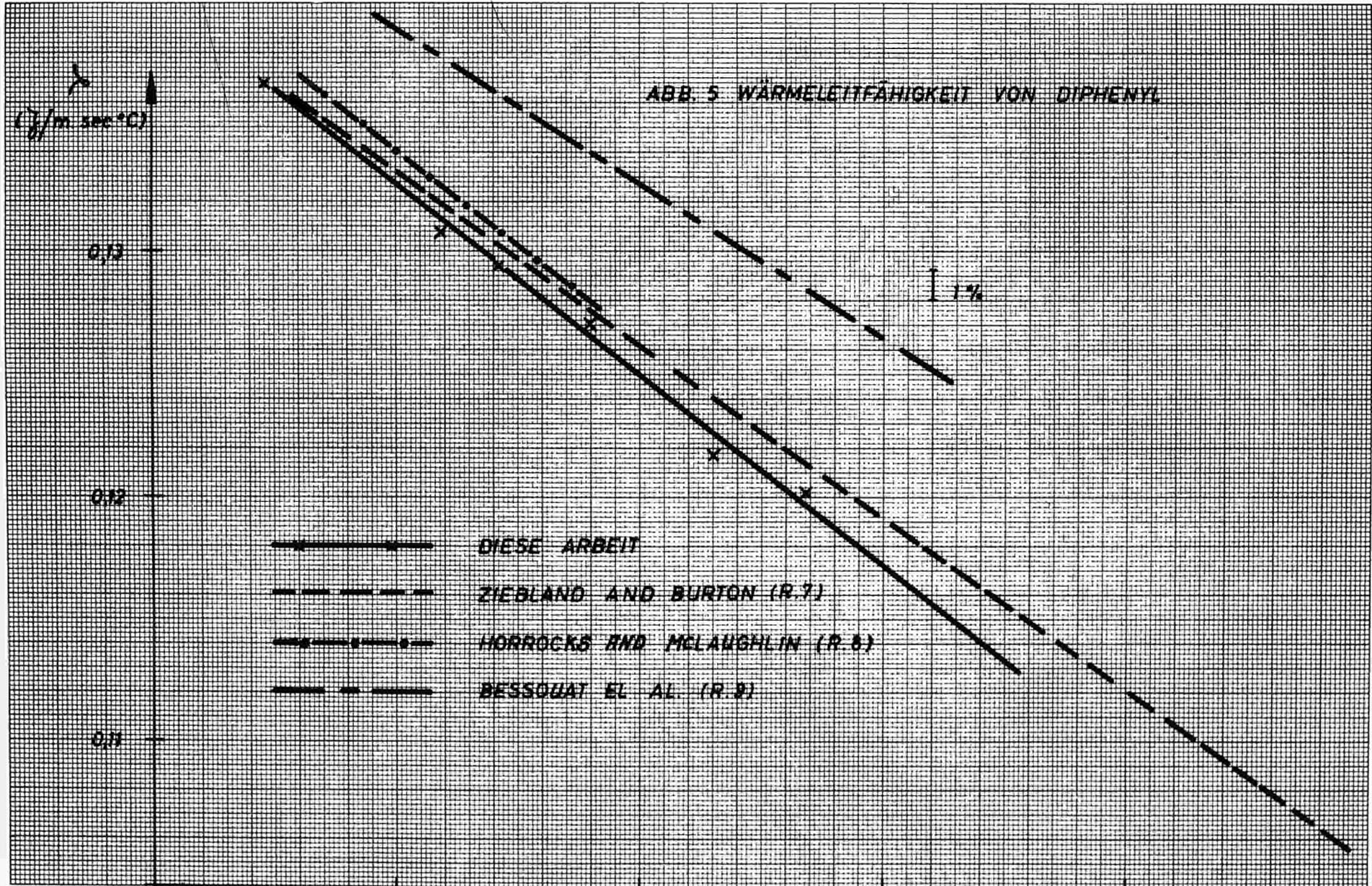


ABB. 6 WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON O-TERPHENYL

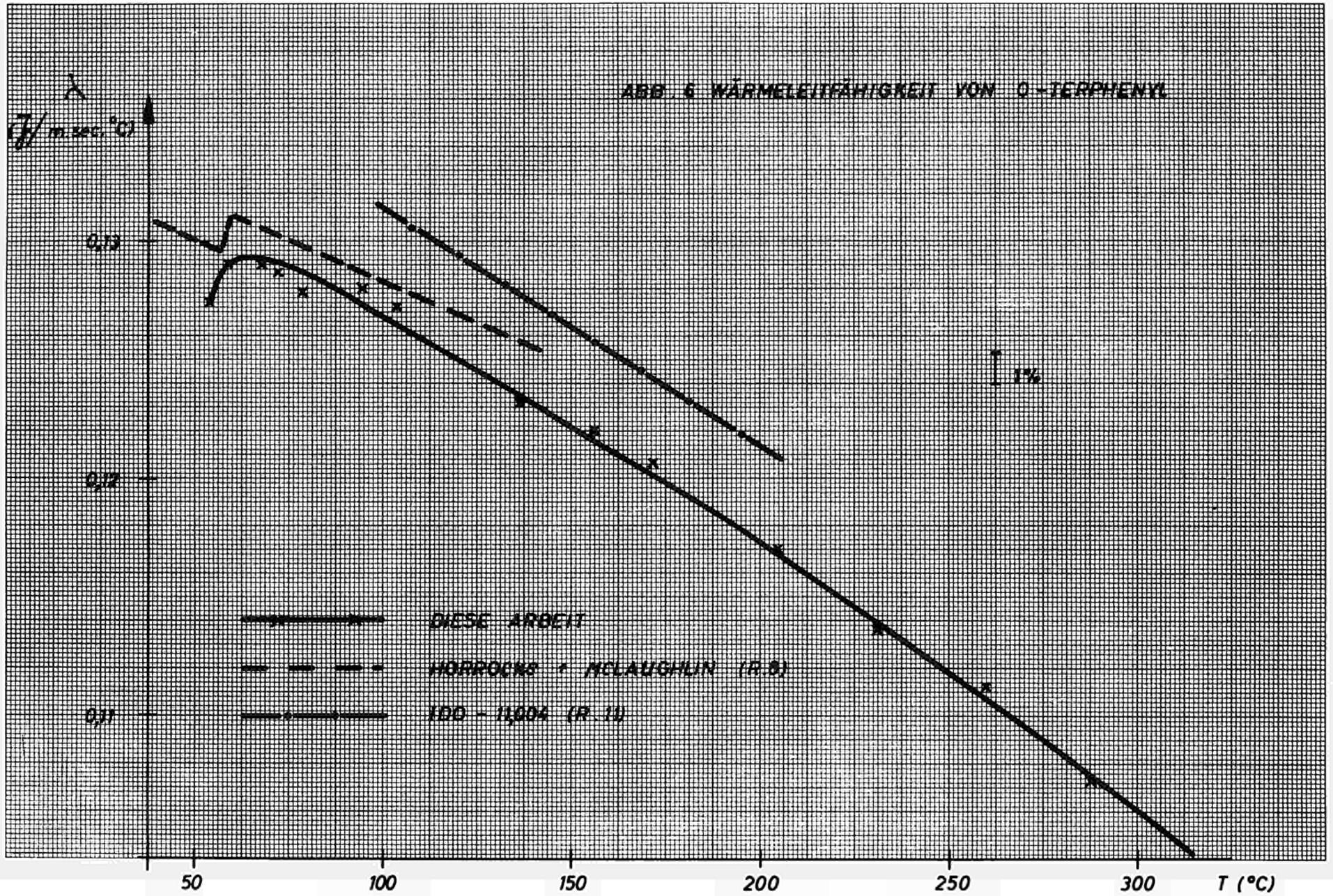


ABB. 7 WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON M-TERPHENYL

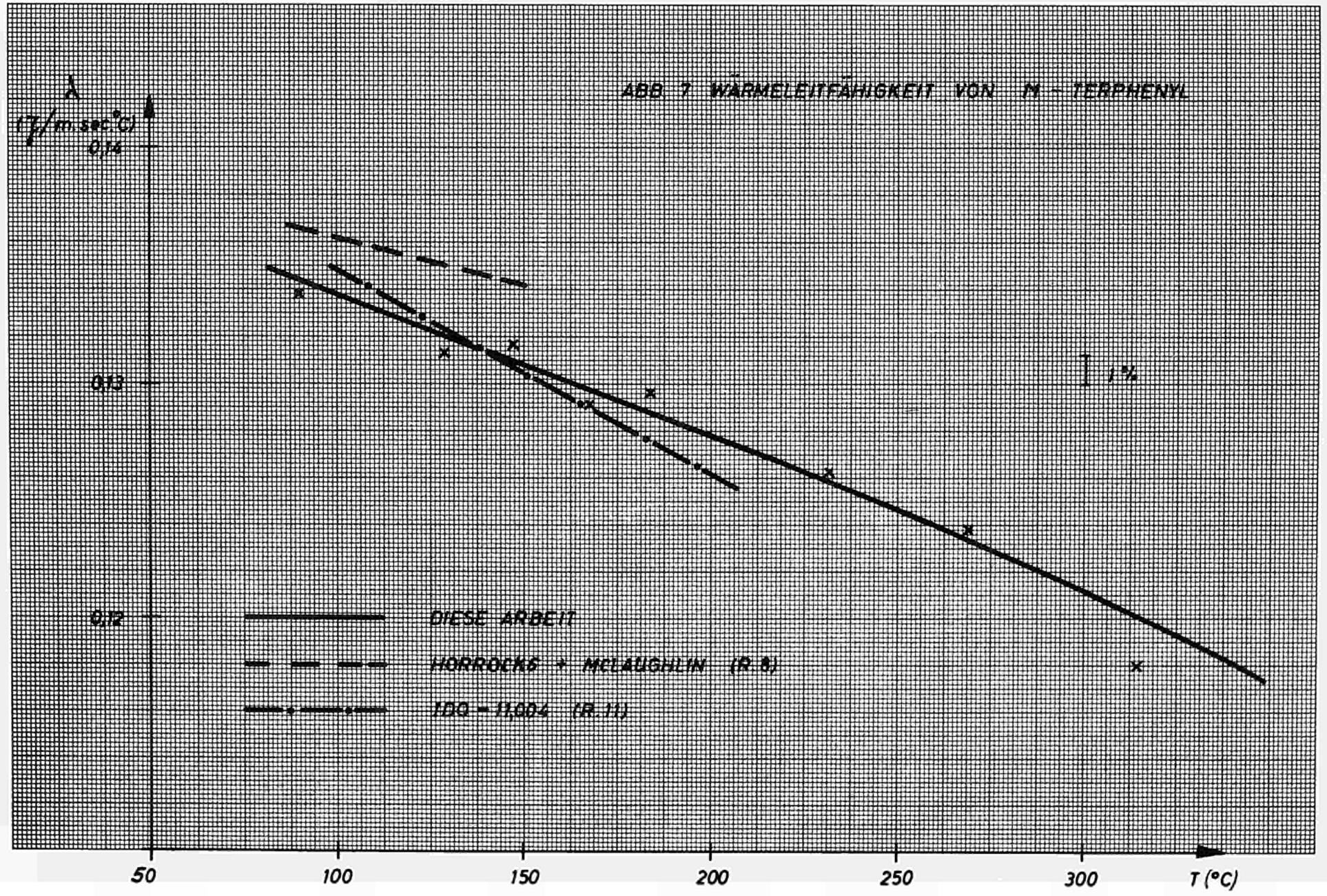
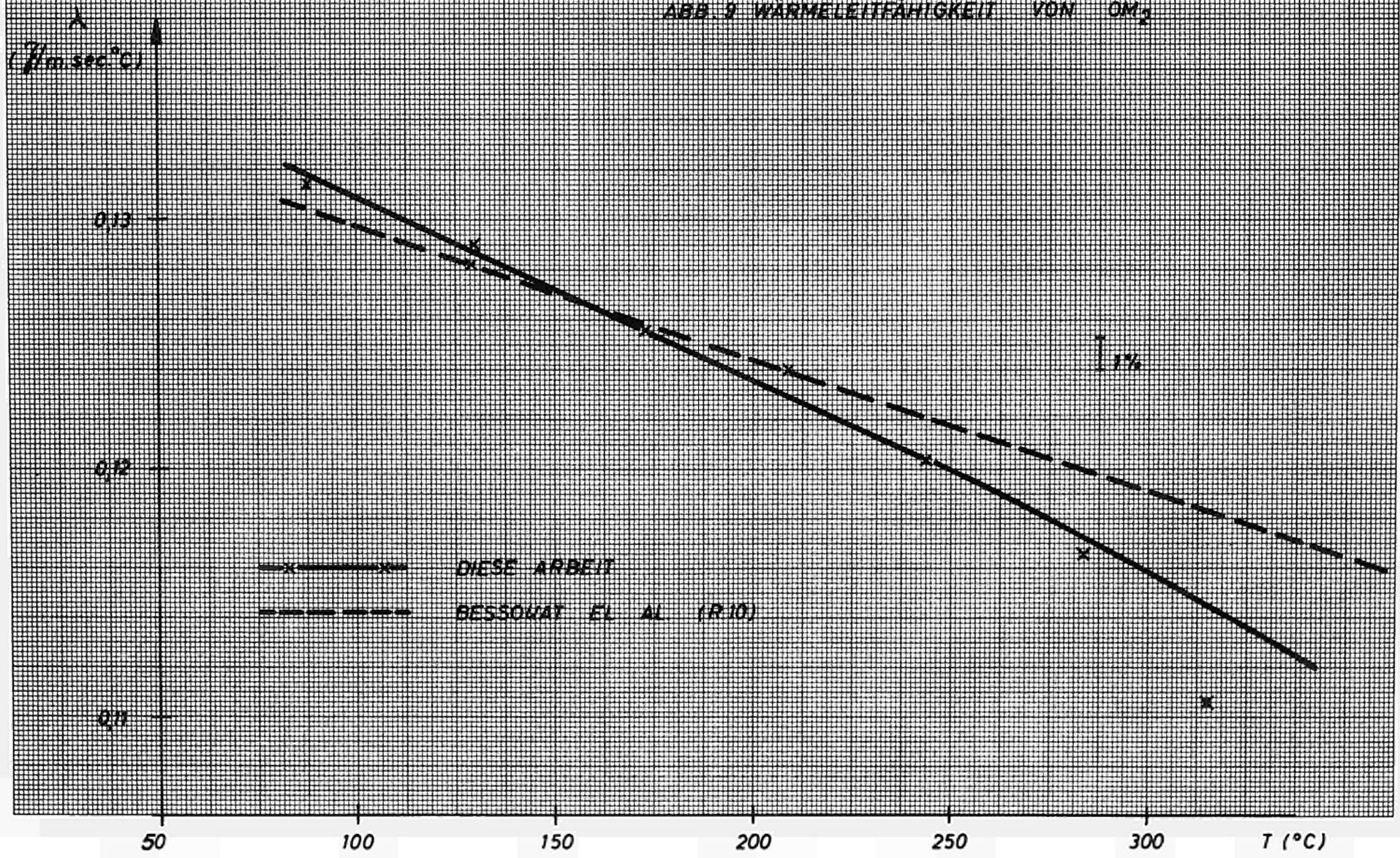
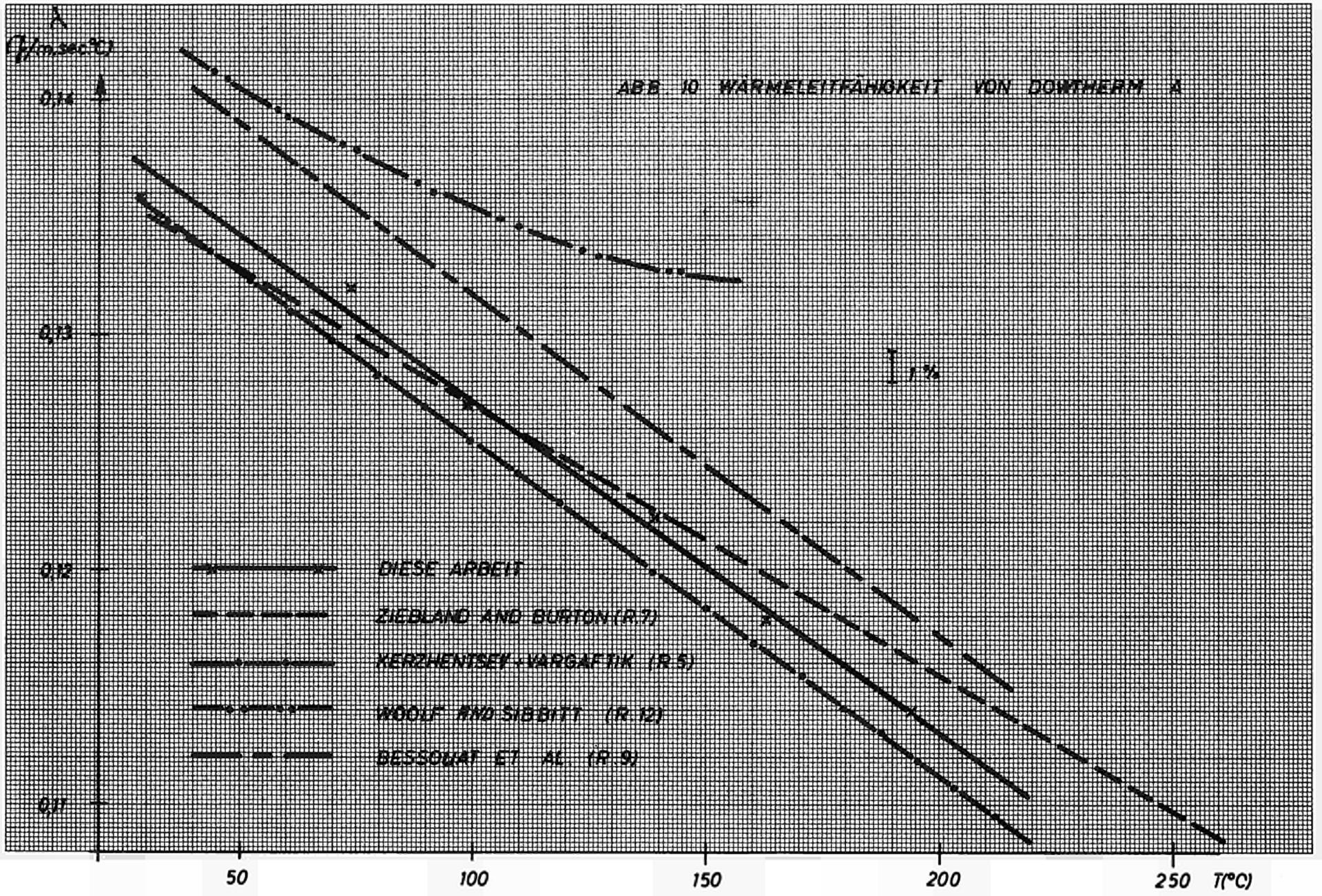




ABB. 9 WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON  $OM_2$







CDNA00582DEC