

DIE WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON FLÜSSIGKEITEN III

ABHÄNGIGKEIT DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON DER SCHICHTDICKE BEI ORGANISCHEN FLÜSSIGKEITEN

H. POLTZ

Braunschweig

(Eingegangen 3. November 1964)

Zusammenfassung—Die in Teil I [1] beschriebene Plattenapparatur wurde verbessert, und es wurden Messungen der Wärmeleitfähigkeit an 6 Flüssigkeiten bei 25°C in Abhängigkeit von der Schichtdicke ausgeführt. Alle Flüssigkeiten zeigen einen Anstieg der Messwerte bei Schichtdicken über 2 mm, der auf Konvektion zurückgeführt wird. Bei kleineren Schichtdicken ist die gemessene Wärmeleitfähigkeit bei Wasser und Methanol konstant. Dagegen steigt sie bei Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Paraffinöl auch für Schichtdicken unter 2 mm mit der Schichtdicke an. Da diese 4 Flüssigkeiten im Gegensatz zu den ersten beiden die Wärmestrahlung schwach absorbieren, wird der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Schichtdicken einem messbaren Anteil der Strahlung am Wärmetransport zugeschrieben. Mit Hilfe einer in Teil II [2] mitgeteilten Strahlungsformel lässt sich aus den Messungen die wahre Wärmeleitfähigkeit und eine zweite, für den Strahlungsbeitrag zum Wärmetransport massgebende Stoffkonstante bestimmen. Der in Teil II für Toluol aus der IR-Absorption berechnete Verlauf der Wärmeleitfähigkeit wird durch die Messungen bestätigt.

1. ZIEL DER ARBEIT

VON Fritz und Poltz [1] wurde eine Plattenapparatur mit Schutzring zur Absolutbestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten beschrieben, bei der 6 verschiedene Dicken der Flüssigkeitsschicht zwischen 0,5 und 5 mm gewählt werden können. Bei den damit ausgeführten Messungen an Wasser und Methanol zeigte sich bereits bei Schichtdicken über 1 bis 1,5 mm ein Anstieg der Messwerte, als dessen Ursache Konvektion anzunehmen ist. Es wurde versucht, durch Verbesserung der Apparatur eine Erweiterung des konvektionsfreien Schichtdickenbereichs zu erzielen. Ferner wurde durch einige weitere Änderungen an der Apparatur die Genauigkeit der Messwerte erhöht. Mit dem Gerät sollte auch das Ergebnis einer von Poltz [2] durchgeführten Berechnung des Strahlungsanteils experimentell nachgeprüft werden. Dieser kann hiernach im Gegensatz zu früheren Annahmen bei Flüssigkeiten mit relativ schwacher IR-Absorption bereits bei Zimmertemperatur und geringen Emissionsgraden der angrenzenden Plattenoberflächen mehrere Prozent der Gesamtleitfähigkeit betragen.

2. VERBESSERUNGEN AN DER FRÜHER BESCHRIEBENEN APPARATUR

Die Abb. 1(a) bis 1(d) zeigen den inneren Teil der Messapparatur und besondere Einzelheiten. Die Dicke der die Heizwicklung nach unten abschliessenden massiven Kupferschicht des Heizkörpers *H* wurde auf 6 mm, die Dicke der von ihr durch die Flüssigkeitsschicht getrennten Kühlplatte *B* auf 18 mm erhöht. Hierdurch sollte eine grössere Trägheit gegen Vibrationen und ein besserer Temperatenausgleich an den die Flüssigkeitsschicht begrenzenden Oberflächen erzielt werden. Dem letzteren Zweck diente auch eine Aufteilung der Kühlplatte in einen inneren und einen äusseren Teil durch einen 1 mm breiten Ringspalt *W*. Beide Teile wurden durch verschiedene Thermostaten temperiert, um durch Aufteilung der Wärmeabgabe der Kühlplatte an das Wasser der beiden Thermostaten die Differenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur des Wassers zu verringern. Der Ringspalt *W* ist durch ein eingelötetes Neusilberblech gegen die Flüssigkeitsschicht abgedichtet. *W* ist gegenüber der Neusilberbrücke *P* zwischen Heizkörper *H* und Schutzring

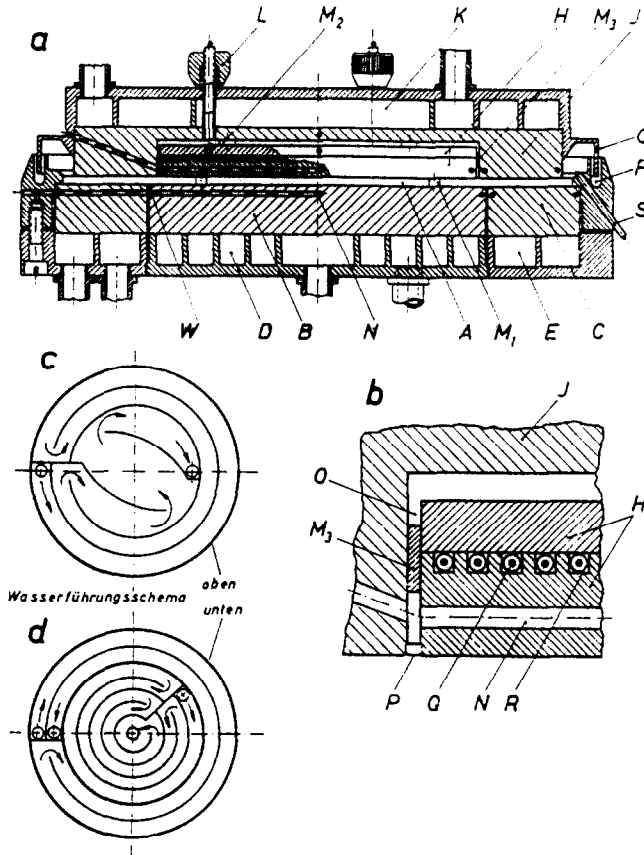


ABB. 1. Messapparatur.

- A, Flüssigkeitslamelle;
 B, Kühlplatte Mitte;
 C, Kühlplatte Rand;
 D, Wasserdurchfluss unten Mitte;
 E, Wasserdurchfluss unten Rand;
 F, Überlauftrinne;
 G, Abschlussring;
 H, Heizkörper, 122 mm Durchmesser;
 J, Schutzhaube;
 K, Wasserdurchfluss für Schutzhaube;
 L, Halterung für Heizkörper, 0,3 mm Stahldraht;

- M₁, Glasabstandsstücke, 4,2 mm Durchmesser;
 M₂, Distanzstücke aus Eternit, 6 mm Durchmesser;
 M₃, Distanzstücke aus Teflon, 8 mm Durchmesser;
 N, Thermoelement-Messstellen;
 O, Randspalt;
 P, Brücke, 0,05 mm Neusilberblech, 1 mm Breite;
 Q, Philips Thermocoax Heizdraht (1 Nc I 15);
 R, Lötzinn;
 S, Füllstutzen;
 W, Ringspalt in der Kühlplatte.

J nach aussen versetzt, um eine Störung des Temperaturfeldes in der Flüssigkeit in dem für die Messung in Betracht kommenden inneren Teil auszuschliessen.

Die in Abb. 1(c) und 1(d) gezeigten Wasserführungen in der Schutzhaube und in den Kühlgefäßsteilen *D* und *E* sind so angelegt, dass eine möglichst grosse Durchflussleistung erreicht wird. Durch die Wahl eines massiven unteren

Randteils *J* der Schutzhaube werden tote Ecken für den Wasserstrom vermieden.

Die Oberflächen der Platten *H* und *B* wurden auf $\pm 0,5 \mu\text{m}$ plangeschliffen und auf Hochglanz poliert. Die Ebenheit wurde laufend durch Vergleich mit einer auf $0,1 \mu\text{m}$ plangeschliffenen Glasplatte überwacht. Diese Überwachung und ein wiederholtes Nacharbeiten der Oberflächen erwiesen sich als erforderlich, da kleine Defor-

mationen als Folge von Temperaturerhöhungen und Abnutzung eintraten. Die Oberflächen ergaben nach Entfernung aller Schleifmittelreste einen Emissionsgrad von $\epsilon = 0,035$ bis $0,04$.

Die früher für die Messung der Spannung der Thermolemente benutzte Kompensationsschaltung nach Lindeck und Rothe wurde durch die empfindlichere Anordnung nach Diesselhorst ersetzt.

3. KORREKTUREN ZUR VERBESSERUNG DER MESSWERTE

Die Durchführung der Messungen wurde in Teil I [1] beschrieben. Dort wurde auch die Bestimmung der Wärmeverluste, die von der gemessenen Heizleistung abgezogen werden müssen, eingehend dargestellt.

Ausser diesen Korrekturen wurden bei den jetzigen Messungen mit Rücksicht auf die erwartete höhere Präzision noch zwei weitere berücksichtigt, die einen merklichen Einfluss auf die Messwerte haben können.

3.1 Einfluss eines Temperaturabfalls in der Brücke

Bei Flüssigkeiten, die relativ gute Wärmeleiter sind, z.B. Wasser, sinkt in der $0,05$ mm dicken Neusilberbrücke *P* (Abb. 1) die Temperatur etwas ab. Daher strömt aus der Brücke weniger Wärme in die Flüssigkeit als ohne einen solchen Temperaturabfall.

Um diesen Einfluss zu berechnen, nehmen wir an, dass die beiden an Heizkörper und Schutzheizung angrenzenden Kanten der Brücke dieselbe Temperatur T_1 haben. Dann kann der Temperaturverlauf im inneren und äusseren Teil der Brücke als symmetrisch angesehen werden mit der tiefsten Temperatur in der Brückenmitte. Setzt man voraus, dass der Wärmeaustausch zwischen der Brücke und der darüber befindlichen Luft vernachlässigbar klein ist, so fliesst die gesamte vom inneren Rand in die Brücke einströmende Wärmemenge Q_1 bis zur Brückenmitte in die an die Brücke angrenzende Flüssigkeit ab. Dieser Sachverhalt lässt sich, da in unserem Fall der Temperaturabfall in der Brücke immer klein ist gegenüber der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_0$ zwischen

Heizkörper und Kühlplatte, näherungsweise durch die Integralgleichung ausdrücken

$$Q_1 = \frac{F_1 k}{d} \int_0^d (T - T_0) dx = -c_1 \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (1)$$

Darin bedeuten F_1 die an die Flüssigkeit angrenzende Fläche der inneren Brückenhälfte, d die Breite der inneren Brückenhälfte, k die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit, T die mit dem Abstand x vom inneren Brückenrand veränderliche Temperatur in der Brücke und c_1 das Produkt aus der Wärmeleitfähigkeit und dem über den ganzen Umfang genommenen Querschnitt des Brückenmaterials. Der Zahlenwert von c_1 wurde experimentell bestimmt. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse dient Abb. 2.

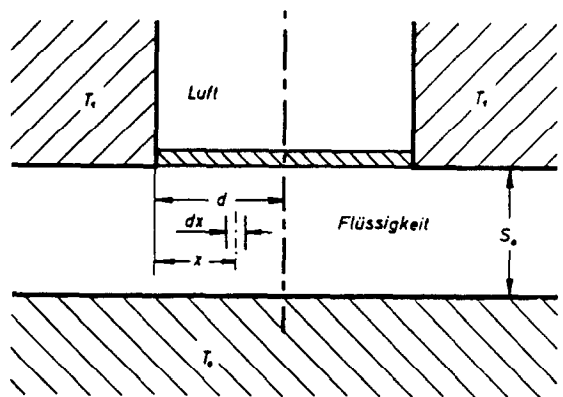


ABB. 2. Schema zur Berechnung der Brückenkorrektur.

(1) lässt sich lösen durch den Ansatz:

$$T - T_0 = b \exp(-ax) \quad (2)$$

Setzt man $x = 0$, so folgt aus (2):

$$b = \Delta T \quad (3)$$

Aus (1) ergibt sich mit (2) und (3) für das dimensionslose Produkt $a \cdot d$ die transzendente Gleichung

$$\frac{(ad)^2}{1 - \exp(-ad)} = \frac{d \cdot F_1 k}{c_1 s_0} \quad (4)$$

und für Q_1

$$Q_1 = c_1 a \Delta T \quad (5)$$

Es wurde—wie bisher—in den für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit k dienenden Ausdruck als Fläche die Gesamtfläche $F = F_0 + F_1$ eingesetzt, die sich aus der Heizplattenoberfläche F_0 und der Fläche F_1 der inneren Brückenhälfte zusammensetzt, ferner die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_0$ zwischen den Platten. Diese im Nenner des Ausdrucks stehende Differenz ist aber etwas grösser als der für die korrekte Berechnung von k zu benutzende Mittelwert der Temperaturdifferenz, der sich mit Berücksichtigung des Temperaturabfalls in der Brücke ergibt. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu eliminieren, kann man die im Zähler stehende Leistung Q entsprechend erhöhen, und zwar um die Differenz ΔQ der Leistung, die ohne Temperaturerniedrigung aus der inneren Brückenhälfte in die Flüssigkeit einströmen würde und der tatsächlich einströmenden, die durch (5) gegeben ist. Man erhält so für den Korrekturwert:

$$\Delta Q = \frac{k}{s_0} F_1 \Delta T - c_1 a \Delta T \quad (6)$$

Es folgt

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{k}{s_0} F_1 - c_1 a \quad (7)$$

Da zufolge (4) a ausser von apparativen Konstanten nur von k/s_0 abhängt, kann demnach auch $\Delta Q/\Delta T$ als Funktion von k/s_0 berechnet werden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist als Diagramm in Abb. 3 dargestellt. Ist k näherungsweise bekannt, so kann die Korrektur ΔQ mit Hilfe dieses Diagramms ermittelt werden.

3.2 Einfluss der grösseren Schichtdicke unterhalb der Brücke

Die Oberfläche der Neusilberbrücke liegt ein wenig tiefer als die Plattenoberfläche, damit die Brücke bei dem gelegentlich erforderlichen Nacharbeiten der Plattenoberfläche nicht beschädigt wird. Eine Vermessung ergab im Mittel eine Höhendifferenz $\delta = 0,034$ mm. Um den Einfluss dieser Vertiefung auf die Berechnung von k zu berücksichtigen, wurde an Stelle der Schichtdicke s_0 zwischen den Platten eine mittlere Schichtdicke s'_0 benutzt, die sich unter

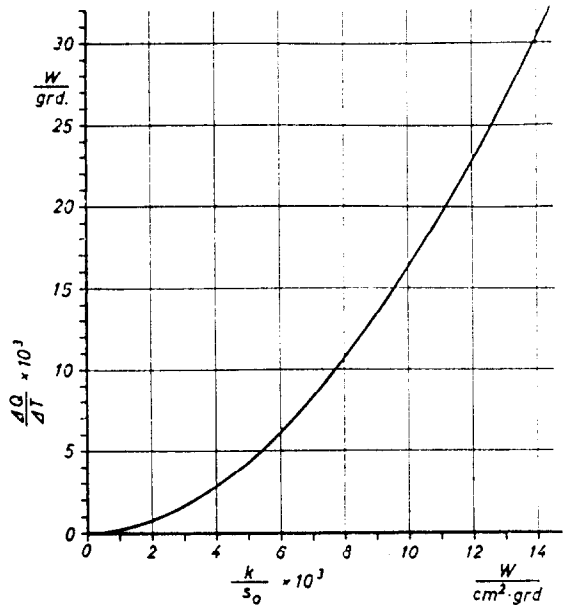


Abb. 3. Diagramm zum Ablesen der Brückenkorrektur.

Berücksichtigung der tiefer liegenden inneren Brückenhälfte ergibt. Es ergibt sich:

$$s'_0 = \frac{F_0 s_0 + F_1 (s_0 + \delta)}{F} = s_0 + \frac{F_1}{F} \delta \quad (8)$$

Beide Korrekturen zusammen ergaben im Höchstfall eine Erhöhung des Wertes von k um etwa 0,3 Prozent.

4. MESSERGEBNISSE

Für die Messungen an den chemisch einheitlichen organischen Flüssigkeiten wurden Substanzen mit einem Reinheitsgrad benutzt, wie er für analytische Zwecke gewählt wird. Ferner wurde für die Messungen destilliertes Wasser und Paraffinöl DAB 6 verwendet. Alle Flüssigkeiten wurden vor dem Einfüllen in die Apparatur entlüftet.

4.1 Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Methanol, Einfluss der verbesserten Versuchseinrichtung. Bei den in Teil I [1] mitgeteilten Ergebnissen dieser Untersuchungsreihe zeigten die die Wärmestrahlung stark absorbierenden Flüssigkeiten Wasser und Methanol nur für Schichtdicken unterhalb etwa 1 bis 1,5 mm einen konstanten Wert der Wärmeleitfähigkeit k . Für grössere

Tabelle 1. Wärmeleitfähigkeit von Wasser bei 25°C. $\Delta T = 5$ grad

Versuch Nr.	Schichtdicke s_0 (mm)	Flussrichtung der Thermostat- Flüssigkeit	Messwerte, $k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ (W cm ⁻¹ grad ⁻¹)		
			Einzelwerte	Zwischenmittel	Mittelwerte
32	0,9568	I	6,07 ₂	6,07 ₄	
33			6,07 ₀		
34			6,06 ₇		
222			6,08 ₂		
223			6,07 ₁		
224			6,08 ₆		
29	0,9568	II	6,08 ₉	6,08 ₇	
30			6,09 ₂		
31			6,08 ₁		
35	1,4549	I	6,07 ₇	6,08 ₁	
36			6,08 ₄		
37			6,08 ₂		
38	1,4549	II	6,09 ₆	6,09 ₀	
39			6,08 ₅		
46	1,9283	I	6,08 ₀	6,08 ₆	
47			6,08 ₉		
48			6,08 ₉		
43	1,9283	II	6,09 ₁	6,08 ₆	
44			6,08 ₄		
45			6,08 ₄		
49	2,9726	I	6,10 ₇		6,10 ₈
50			6,10 ₉		
51			6,10 ₇		
52	4,9677	I	6,16 ₁		6,16 ₀
53			6,15 ₃		
54			6,16 ₅		

Tabelle 2. Wärmeleitfähigkeit von Methanol bei 25°C
 $\Delta T = 5$ grad

Versuch Nr.	Schichtdicke s_0 (mm)	Messwerte, $k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ (W cm ⁻¹ grad ⁻¹)	
		Einzelwerte	Mittelwerte
92	0,9568	1,976	1,979
93		1,980	
94		1,980	
95	1,4549	1,982	1,981
96		1,979	
97		1,982	
98	1,9283	1,977	1,978
99		1,979	
100	2,9726	1,993	1,990
101		1,989	
102		1,989	
84	4,9677	2,161	2,166
85		2,170	

Schichtdicken s_0 steigt k mit s_0 an. Als Ursache dieses Anstiegs wurde eine durch die nachweisbaren geringen Vibrationen der Apparatur ausgelöste Konvektion in der Flüssigkeit angenommen. Die Vibrationen entstehen durch die turbulente Strömung des Wassers aus den Thermostaten im Schutzring und in der Kühlplatte und sind daher bei dieser Apparatur unvermeidbar.

Um die Auswirkung der neuen Apparatur auf die Messwerte zu untersuchen, wurden die Messungen an den beiden genannten Flüssigkeiten bei einer mittleren Temperatur von 25°C wiederholt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt. Den Verlauf der gemessenen Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen die ausgezogenen Kurven in Abb. 4.

Tabelle 3. Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturdifferenzen. $T = 25^{\circ}\text{C}$

Versuch Nr.	Temp. diff. ΔT (grad)	Schichtdicke s_0 (mm)	Messwerte, $k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ ($\text{W cm}^{-1} \text{ grad}^{-1}$)		
			Einzelwerte	Zwischenmittel	Mittelwerte
Methanol					
13	3	0,9568	1,975	1,975	
14			1,978		
15			1,973		
10	5	0,9568	1,978	1,978	1,976
11			1,976		
12			1,981		
16	8	0,9568	1,976	1,975	
17			1,972		
18			1,978		
22	3	1,9283	1,976	1,974	
23			1,974		
24			1,973		
1	5	1,9283	1,978	1,979	1,978
2			1,980		
3			1,980		
19	8	1,9283	1,979	1,981	
20			1,981		
21			1,983		
Wasser					
25a	3	1,4549	6,08 ₆	6,09 ₄	
26a			6,09 ₂		
27a			6,10 ₄		
28a	8	1,4549	6,09 ₇	6,09 ₉	6,09 ₇
29a			6,09 ₇		
30a			6,10 ₅		

Man ersieht hieraus, dass jetzt bei beiden Flüssigkeiten ein Anstieg der Messwerte erst bei Schichtdicken von mehr als 2 mm beginnt. Die angrenzenden Kupferplatten erweisen sich offenbar wegen ihrer grösseren Dicke als träger gegenüber den durch den Wasserstrom angeregten Schwingungen. Ferner ist wegen der grösseren Plattenstärke auch ein besserer Temperaturausgleich an den Oberflächen der Platten zu erwarten. Dass auf diesen Punkt bei Messungen mit geringer Schichtdicke bei Flüssigkeiten mit hoher Wärmeleitfähigkeit geachtet werden muss, ergibt sich aus den in Tabelle 1 angegebenen Messwerten für Wasser. Bei dieser Flüssigkeit zeigte sich bei Schichtdicken bis etwa 1,5 mm ein mit der Schichtdicke abnehmender Einfluss

der Strömungsrichtung des zum Temperieren des inneren Teils der Kühlplatte benutzten Thermostatwassers auf die Messwerte, während dies bei den organischen Flüssigkeiten mit ihrer wesentlich kleineren Wärmeleitfähigkeit nicht der Fall war. Die Ursache dieser Abhängigkeit von der Strömungsrichtung wird darin gesehen, dass der aus den Temperaturen in der Mitte und am Rand der unteren Platte gebildete Mittelwert bei sehr hohem Wärmefluss nicht den wahren Mittelwert der Temperatur über die ganze Platte angibt. Es wurden daher in diesen Fällen Messungen unter beiden Strömungsrichtungen durchgeführt und aus den Ergebnissen das Mittel gebildet.

Da die früheren Messungen [1] bei Wasser

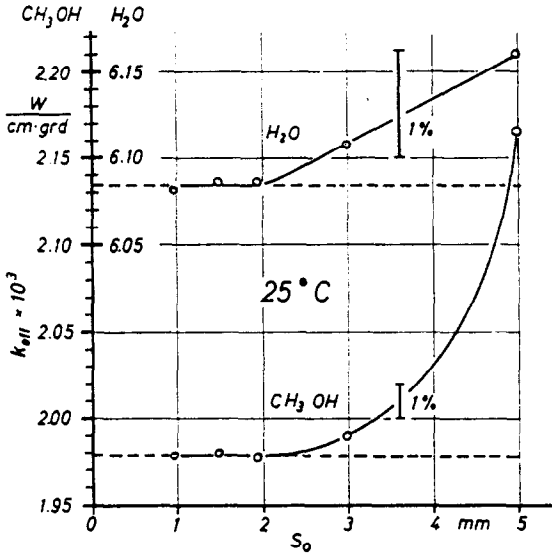


Abb. 4. Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Methanol. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Tabellen 1 und 2.

einen nicht geklärten Einfluss der zwischen den Begrenzungsplatten bestehenden Temperaturdifferenz auf die Messwerte ergeben hatten, wurden bei Wasser und Methanol ausser der sonst stets gewählten Temperaturdifferenz von 5 grd auch Messungen bei Differenzen von 3 und 8 grd vorgenommen. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, besteht bei der verbesserten Apparatur ein solcher Einfluss für $s_0 < 2$ mm nicht mehr.

4.2 Wärmeleitfähigkeit von schwach absorbierenden Flüssigkeiten

Die Wärmeleitfähigkeit der im infraroten Strahlungsbereich relativ schwach absorbierenden Flüssigkeiten Toluol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Paraffinöl wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke unter den gleichen Bedingungen gemessen wie bei Wasser und Methanol. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 7 und als ausgezogene Kurven in Abb. 5 und 6 dargestellt. Im Gegensatz zu Wasser und Methanol zeigen die schwach absorbierenden Flüssigkeiten bereits im Schichtdickenbereich unterhalb 2 mm, in dem nach den Messergebnissen an Wasser und Methanol keine Konvektion anzunehmen ist, ein weit jenseits des Bereichs der Messunsicherheit liegendes

Tabelle 4. Wärmeleitfähigkeit von Toluol bei 25°C $\Delta T = 5$ grd

Versuch Nr.	Schichtdicke s_0 (mm)	Messwerte, $k_{eff} \cdot 10^3$ ($W\ cm^{-1}\ grd^{-1}$)	
		Einzelwerte	Mittelwerte
55	0,4571	1,300	
56		1,303	
57		1,302	
58		1,302	1,302
59		1,302	
60		1,303	
69	0,9568	1,321	
70		1,320	1,320
71		1,320	
72	1,4549	1,331	
73		1,331	1,332
74		1,333	
76	1,9283	1,338	
77		1,342	1,340
78	2,9726	1,360	
79		1,360	1,360
80		1,361	
81	4,9677	1,565	
82		1,568	1,567
83		1,567	

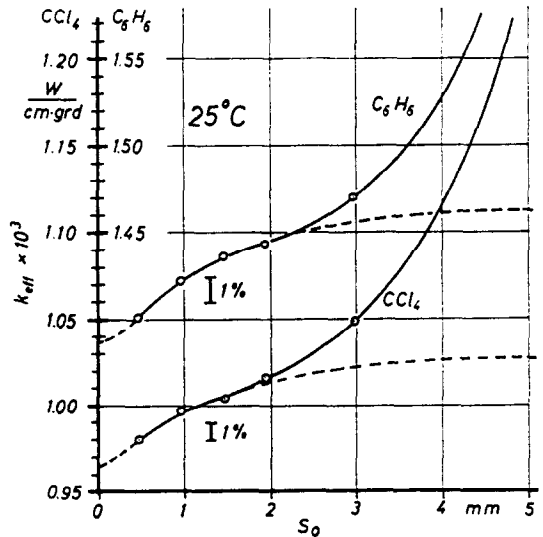


Abb. 5. Wärmeleitfähigkeit von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Tabellen 5 und 6.

Tabelle 5. Wärmeleitfähigkeit von Benzol bei 25°C
 $\Delta T = 5 \text{ grad}$

Versuch Nr.	Schichtdicke s_0 (mm)	Messwerte, $k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ (W cm ⁻¹ grd ⁻¹)	
		Einzelwerte	Mittelwerte
189	0,4571	1,404	1,402
190		1,401	
191		1,400	
192	0,9568	1,422	1,421
193		1,423	
194		1,420	
198	1,4549	1,436	1,436
199		1,436	
200		1,437	
201	1,9283	1,445	1,444
202		1,443	
203		1,443	
207	2,9726	1,469	1,469
208		1,469	
209		1,470	
210	4,9677	1,677	1,677
211		1,677	
212		1,677	

Tabelle 6. Wärmeleitfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff
bei 25°C. $\Delta T = 5 \text{ grad}$

Versuch Nr.	Schichtdicke s_0 (mm)	Messwerte, $k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ (W cm ⁻¹ grd ⁻¹)	
		Einzelwerte	Mittelwerte
109	0,4571	0,981	0,980
110		0,981	
111		0,980	
124	0,9568	0,996	0,995
125		0,994	
126		0,995	
112	1,4549	1,004	1,004
113		1,004	
114		1,004	
115	1,9283	1,020	1,016
116		1,013	
117		1,016	
118	2,9726	1,050	1,050
119		1,045	
120		1,054	
121	4,9677	1,250	1,259
122		1,265	
123		1,262	

Tabelle 7. Wärmeleitfähigkeit von Paraffinöl bei 25°C
 $\Delta T = 5 \text{ grad}$

Versuch Nr.	Schichtdicke s_0 (mm)	Messwerte, $k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ (W cm ⁻¹ grd ⁻¹)	
		Einzelwerte	Mittelwerte
127	0,4571	1,196	1,197
128		1,198	
129		1,198	
132	0,9568	1,215	1,215
133		1,216	
134		1,214	
143	1,9283	1,237	1,238
144		1,241	
145		1,236	
146	2,9726	1,254	1,254
147		1,253	
148		1,256	
158	4,9677	1,282	1,285
159		1,282	
160		1,290	

Ansteigen der Messwerte mit der Schichtdicke um ca. 3 bis 4 Prozent. Dabei verhält sich das Paraffinöl trotz seiner um etwa drei Grössenordnungen höheren Zähigkeit genau so wie die drei anderen Flüssigkeiten, so dass keinerlei Einfluss der Rayleigh-Zahl in diesem Schichtdickenbereich zu erkennen ist. Diese Schlussfolgerung ist besonders überzeugend, wenn man die Messergebnisse an Paraffinöl mit denen für Methanol vergleicht.

Im Bereich der grösseren Schichtdicken, wo wegen des Anstiegs der Messwerte von Methanol und Wasser Konvektion angenommen werden muss, zeigt das viel zähere Paraffinöl in Übereinstimmung mit dieser Annahme einen erheblich geringeren Anstieg der gemessenen Wärmeleitfähigkeit mit der Schichtdicke als die organischen Flüssigkeiten mit geringerer Viskosität.

5. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

5.1 Der Strahlungseinfluss auf die Wärmeleitfähigkeit

In Teil II der Untersuchungsreihe [2] wurde der Strahlungsanteil des Wärmetransportes in einer Flüssigkeit für die speziellen Verhältnisse näherungsweise berechnet, wie sie bei Messungen

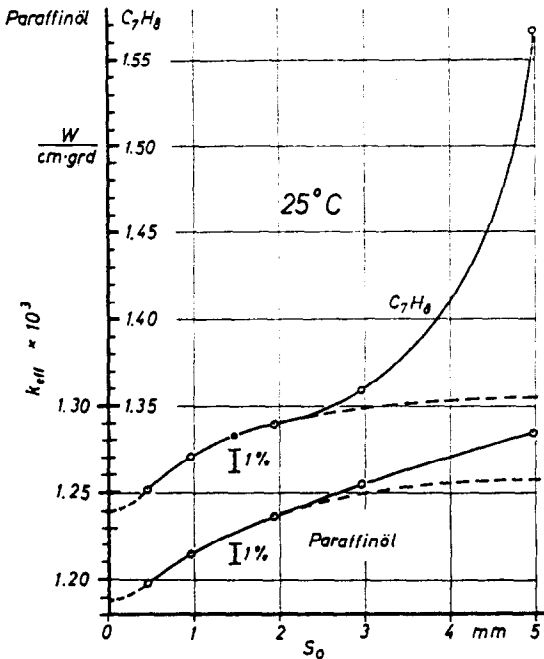


Abb. 6. Wärmeleitfähigkeit von Toluol und Paraffinöl. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Tabellen 4 und 7.

der Wärmeleitfähigkeit im stationären Zustand und bei Benutzung einer Platten-, Zylinder- oder Kugelapparatur vorliegen. Ist k die wahre durch reine Wärmeleitung bedingte und k_r die durch Strahlung bedingte Wärmeleitfähigkeit, so lässt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit k_{eff} nach dieser Berechnung darstellen durch:

$$k_{eff} = k + k_r Y \tag{9}$$

Darin ist Y eine von der optischen Dicke τ der Flüssigkeitsschicht und dem Emissionsgrad ϵ der Plattenoberflächen abhängende Funktion. τ ergibt sich als Produkt der Schichtdicke s_0 und des effektiven Mittelwertes $\bar{\kappa}$ der wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $\kappa(\lambda)$ der Flüssigkeit.

Für k_r ergab sich der bereits bekannte Wert:

$$k_r = \frac{16 n^2}{3 \bar{\kappa}} \sigma T^3 \tag{10}$$

wenn n die effektive mittlere Brechungszahl der Flüssigkeit, σ die Stefan-Boltzmann'sche Strahlungskonstante und T die mittlere absolute Temperatur der Flüssigkeit darstellen.

Bei Annahme regulärer Reflexion der Strahlung an den Plattenoberflächen ergab sich für Y der Ausdruck

$$Y = 1 - \frac{3}{4\tau} [1 - 4 K_5(\tau)] - \frac{3}{\tau} (1 - \epsilon) \int_0^1 \frac{[1 - \exp(-\tau/x)]^2}{1 + (1 - \epsilon) \exp(-\tau/x)} x^3 dx \tag{11}$$

Darin ist K_5 die Funktion

$$K_5(\tau) = \int_0^1 \exp\left(-\frac{\tau}{x}\right) x^3 dx \tag{12}$$

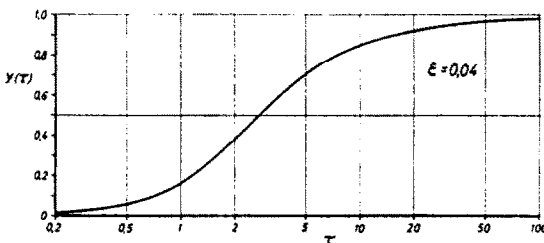
Die Funktion Y wurde bereits [2] numerisch ausgewertet und tabelliert. Ferner wurde der Strahlungsanteil der Wärmeleitfähigkeit für Toluol unter Benutzung dieser Tabelle und eines aus der gemessenen IR-Absorption dieser Flüssigkeit berechneten effektiven Mittelwertes $\bar{\kappa}$ bestimmt. Das Ergebnis wurde benutzt, um k_{eff} in Abhängigkeit von der Schichtdicke darzustellen. Dabei ergab sich, dass k_{eff} bei Toluol mit wachsender Schichtdicke infolge des Anwachsens des Strahlungsanteils bei 20°C um 3,7 Prozent, bei 80°C um 7,5 Prozent ansteigt, wenn ein Emissionsgrad $\epsilon = 0,04$ der Plattenoberflächen angenommen wird.

Für die vier schwach absorbierenden Flüssigkeiten, die einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit der Schichtdicke im konvektionsfreien Bereich zeigen, wurden die in diesem Bereich liegenden, aus den Tabellen 4 bis 7 zu entnehmenden Messwerte benutzt, um mit Hilfe von (9) und (10) den effektiven Absorptionskoeffizienten $\bar{\kappa}$, die wahre Wärmeleitfähigkeit k , die Strahlungsleitfähigkeit k_r und die effektive Wärmeleitfähigkeit $k_{eff}(s_0 \rightarrow \infty)$ für sehr grosse Schichtdicken zu berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Tabelle 8 zusammengestellt. Ein Diagramm der Funktion Y für $\epsilon = 0,04$, aus dem die für die Berechnung erforderlichen Werte von Y entnommen werden können, zeigt Abb. 7.

Der früher [2] aus der IR-Absorption von Toluol berechnete Wert von $\bar{\kappa} = 3,5 \text{ mm}^{-1}$ ist in sehr zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem aus der Wärmeleitfähigkeit bestimmten von

Tabelle 8. Für die Wärmeleitung massgebende Stoffwerte für 25°C und $\epsilon = 0,04$

Stoff	\bar{x} (mm ⁻¹)	$k \cdot 10^3$	$k_r \cdot 10^3$	$k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ für $s_0 = \infty$ (W cm ⁻¹ grd ⁻¹)	$(k_r/k) \cdot 100$
Toluol	2,30	1,29 ₁	0,07 ₂	1,36 ₃	5,6
Benzol	2,14	1,38 ₉	0,08 ₆	1,47 ₅	6,2
Tetrachlor- kohlenstoff	2,54	0,96 ₄	0,07 ₁	1,03 ₅	7,4
Paraffinöl	1,77	1,19 ₀	0,08 ₂	1,27 ₂	6,7

ABB. 7. Funktion $Y(\tau)$ für den Emissionsgrad 0,04.

2,3 mm⁻¹. Für den relativen Anteil der Strahlungsleitfähigkeit k_r ergeben sich nach den beiden verschiedenen Bestimmungsverfahren entsprechende Werte von 4,0 Prozent und 5,6 Prozent bei 25°C. Hiernach erscheinen die hinsichtlich der Grösse des Strahlungsanteils der Wärmeleitfähigkeit von schwach absorbierenden Flüssigkeiten entwickelten Vorstellungen hinreichend begründet.

Wie die beiden letzten Spalten von Tabelle 8 zeigen, kann demnach bei solchen Flüssigkeiten die effektive Wärmeleitfähigkeit bei Abwesenheit von Konvektion bei 25°C maximal um etwa 6 bis 7 Prozent grösser sein als die wahre Wärmeleitfähigkeit. Der Stoffwert

$$k_{\text{eff } s_0 = \infty} = k + k_r \quad (13)$$

wird im allgemeinen für die praktischen Anwendungen wegen der meistens relativ grossen Schichtdicken massgebend sein.

5.2 Der Konvektionsanteil bei grösseren Schichtdicken

Benutzt man die Werte der Tabelle 8 zur Berechnung der sich aus (9) ergebenden effek-

tiven Wärmeleitfähigkeit für Schichtdicken über 2 mm, so erhält man den in den Abb. 5 und 6 durch gestrichelte Linien dargestellten Verlauf. Der Abstand zwischen der gestrichelten und der durch die Messungen ermittelten ausgezogenen Linie ergibt für die einzelnen Flüssigkeiten den durch Konvektion bedingten Anteil der Wärmeleitfähigkeit. Dieser Anteil beginnt unabhängig von der Grösse der Rayleigh-Zahl bei allen Flüssigkeiten bei einer Schichtdicke von etwa 2 mm messbar zu werden. Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Konvektion hauptsächlich durch schwache Vibrationen der Platten angeregt wird. Diese Vibrationen liessen sich durch das Auftreten von schwachen Oberflächenwellen auf Quecksilber in einer auf die Apparatur gestellten Flasche nachweisen, die einsetzen, wenn die getrennt aufgestellten Thermostaten in Betrieb gesetzt wurden.

Um eine Vorstellung von der Grösse der Flüssigkeitsbewegung zu bekommen, durch die eine messbare Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit infolge von Konvektion hervorgerufen wird, wurde für Toluol ausgerechnet, wie gross die mittlere Vertikalströmung in der Flüssigkeit sein muss, damit die effektive Wärmeleitfähigkeit durch Konvektion um 1 Prozent erhöht wird. Mit der spezifischen Wärme 0,41 cal/g und der Dichte 0,87 g/cm³ ergibt sich dafür eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,01 mm/min. Hiernach erscheint es experimentell kaum durchführbar, mit einem stationären Verfahren bei grösseren Schichtdicken Messwerte zu bekommen, die keinen merklichen Konvektionsanteil enthalten.

Tabelle 9. Wärmeleitfähigkeit bei 25°C

Verfasser	Dicke der Flüssigkeitsschicht mm	$k_{\text{eff}} \cdot 10^3$ (W cm ⁻¹ grd ⁻¹)		
		Toluol	Benzol	CCl ₄
Riedel [4]	1	1,336		
Riedel [4]	1	1,347	1,460	1,023
Schmidt [5]	1	1,348	1,441	1,025
Mason [6]	0,43			1,019
Challoner [7]	2-3	1,365		1,063
Ziebland [8]	0,25; 0,76	1,330		
Horrocks [9]	—	1,331	1,421	
Vargaftik [10]	0,77	1,348		
Poltz	0	1,291	1,389	0,964
	1	1,322	1,423	0,997
	∞	1,363	1,475	1,035

5.3 Vergleich der Messwerte mit früher mitgeteilten Ergebnissen

Die absolute Ungenauigkeit der angegebenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit der sechs Flüssigkeiten wird auf $\pm 0,5$ Prozent geschätzt. Die mit der früheren Apparatur [1] ermittelten Werte betragen auf die hier benutzte Einheit und für Methanol auf 25°C umgerechnet für Wasser $6,08 \cdot 10^{-3}$ W/cm grd und für Methanol $1,98 \cdot 10^{-3}$ W/cm grd. Sie stimmen sehr gut mit den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Werten überein.

Bei Flüssigkeiten mit schwacher IR-Absorption ist zu erwarten, dass die in der Literatur zu findigen Messwerte für die Wärmeleitfähigkeit wegen des in ihnen enthaltenen Strahlungsanteils etwas grösser sind als die in Tabelle 8 angegebenen Werte für die wahre Wärmeleitfähigkeit k . Das Ausmass des Unterschieds kann nicht genau geschätzt werden, da hierzu ausser der Schichtdicke auch die Strahlungseigenschaften der an die Schicht angrenzenden Oberflächen bekannt sein müssten.

In der nachstehenden Tabelle 9 wurden die von einigen anderen Autoren gefundenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit von Toluol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit den hier mitgeteilten verglichen. Dabei wurden solche Messwerte ausgewählt, die in der kritischen Zusammenstellung von Jamieson und Tudhope [3] in den höchsten Genauigkeitsgrad eingestuft worden sind und eine zuverlässige Interpolation auf eine Temperatur von 25°C erlauben.

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, dass fast alle Messwerte in dem Bereich zwischen der wahren Wärmeleitfähigkeit und der effektiven Wärmeleitfähigkeit für grosse Schichtdicken liegen.

Für gleiche Schichtdicken sind die von uns gemessenen Werte der effektiven Wärmeleitfähigkeit ein wenig kleiner als die von anderen Autoren gemessenen. Da es uns trotz des senkrecht nach unten verlaufenden Temperaturgefälles in der Flüssigkeitsschicht Mühe bereitete, durch apparative Massnahmen eine merkliche Erhöhung der Messwerte durch Konvektion in einem hinreichend grossen Schichtdickenbereich auszuschalten, wäre es denkbar, dass man bei einer weniger günstigen Anordnung, insbesondere bei senkrecht verlaufenden Spalten für die Flüssigkeitsschicht, eine mechanisch verursachte Konvektion nicht völlig unterdrücken kann.

Über den Einfluss der Schichtdicke der Flüssigkeit auf die gemessenen Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit wird demnächst berichtet werden.

Herrn Dr.-Ing. W. Fritz, Leit. Direktor und Professor bei der PTB, sei für die freundliche Förderung dieser Arbeit verbindlichster Dank ausgesprochen.

Herr Regierungs-Obersekretär R. Jugel, PTB, hat einen hervorragenden Anteil an der Durchführung und dem Gelingen der Arbeit, wofür ich ihm sehr dankbar bin.

LITERATUR

1. W. FRITZ und H. POLTZ, *Int. J. Heat Mass Transfer* 5, 307 (1962).
2. H. POLTZ, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 8, 515 (1965).
3. D. T. JAMIESON und J. S. TUDHOPE, The thermal conductivity of liquids: A survey to 1963. NEL Report No. 137, East Kilbride, Glasgow (March 1964).
4. L. RIEDEL, *Forsch. Geb. Ing.-Wes.* 11, 340 (1940); *Chem. Ing. Techn.* 23, 321 (1951).
5. E. SCHMIDT und W. LEIDENFROST, *Chem. Ing. Techn.* 26, 35 (1954).
6. H. L. MASON, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs.* 76, 817 (1954).
7. A. R. CHALLONER und R. W. POWELL, *Proc. Roy. Soc. (A)* 238, 90 (1956).
8. H. ZIEBLAND, *Int. J. Heat Mass Transfer* 2, 273 (1961).
9. J. K. HORROCKS, E. McLAUGHLIN und A. R. UBBELOHDE, *Trans. Faraday Soc.* 59, 1110 (1963).
J. K. HORROCKS und E. McLAUGHLIN, *Proc. Roy. Soc. (A)* 273, 259 (1963).
10. N. B. VARGAFTIK, *Proc. Conf. Thermodynamic and Transport Properties of Fluids*, pp. 142-149. Institute of Mechanical Engineers, London (1958).

Abstract—Using an improved model of the guarded horizontal parallel plate apparatus described in Part I, measurements of the thermal conductivity k_{eff} of six liquids were made at 25°C varying the thickness s_0 of the liquid disk from 0,5 to 5 mm. In the region of $s_0 < 2$ mm k_{eff} is constant for liquids strongly absorbing infra-red radiation but it increases by a few per cent for poorly absorbing liquids. This increase is in good agreement with the results of a theoretical investigation about the contribution of radiation to the heat transfer in a liquid published in Part II. In the region of $s_0 > 2$ mm all liquids show values of k_{eff} increasing with s_0 . This is attributed to convection caused by small vibrations in the apparatus.

Résumé—En employant un modèle amélioré de l'appareil à plaques planes horizontales avec dispositif de garde décrit dans la Partie I, on a fait des mesures de la conductivité thermique k_{eff} de six liquides à 25°C en variant l'épaisseur s_0 du disque liquide de 0,5 à 5 mm. Dans la région $s_0 < 2$ mm, k_{eff} est constant pour les liquides absorbant fortement le rayonnement infrarouge mais il augmente de quelques pour cent pour des liquides faiblement absorbants. Cette augmentation est en bon accord avec les résultats d'une recherche théorique au sujet de la contribution du rayonnement au transport de chaleur dans un liquide publiée dans la partie II. Dans la région $s_0 > 2$ mm, tous les liquides montrent des valeurs de k_{eff} croissantes avec s_0 . Ceci est attribué à la convection causée par de petites vibrations dans l'appareil.

Аннотация—Используя усовершенствованную модель аппарата с экранированными горизонтальными параллельными пластинами, описанного в Части I, произведены измерения коэффициента теплопроводности, k_{eff} , шести жидкостей при температуре 25°C и изменении толщины, s_0 , слоя жидкости от 0,5 до 5 мм. В диапазоне $s_0 < 2$ мм величина k_{eff} постоянна для жидкостей, сильно поглощающих инфракрасное излучение, но она увеличивается на несколько процентов для жидкостей, плохо поглощающих излучение. Это увеличение хорошо согласуется с результатами теоретических исследований о влиянии излучения на перенос тепла в жидкости, приведенными в Части II. В диапазоне $s_0 > 2$ мм у всех жидкостей значение величины k_{eff} возрастает с увеличением s_0 . Объясняется это влиянием конвекции, вызванной незначительными вибрациями аппарата.