

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei niederen Drücken.

Von
H. Wirth und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist bekanntlich bei Drücken, bei denen die mittlere freie Weglänge mit den Gefäßdimensionen vergleichbar ist, dem Druck proportional, während sie bei höheren Drücken annähernd druckunabhängig wird. Für ein ideales einatomiges Gas ergibt sich auf Grund der kinetischen Gastheorie für den Bereich niederer Drücke folgende Formel:

$$\lambda = \frac{3p}{8} \cdot \sqrt{\frac{3R}{MT}}.$$

Hierin bedeuten: λ die Wärmeleitfähigkeit, p den Druck, M das Molekulargewicht, R die Gaskonstante und T die absol. Temperatur. Für nicht-ideale, mehratomige Gase kommt man mit der obigen Formel nicht aus; man muß den Wärmetransport infolge der Schwingungsenergie der Molekel berücksichtigen und den Wärmeübergang von der Gefäßwand auf die Gasmolekel durch eine empirische Konstante (den Akkommodationskoeffizienten) in Rechnung setzen. Ein Vergleich zwischen Experiment und theoretischer Berechnung ist daher nicht möglich. Mißt man aber die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase bei niederen Drücken und vergleicht sie mit der bei höheren Drücken, so findet man auffallende Gegensätze: Bei niederen Drücken steigt die Wärmeleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe mit steigender Kohlenstoffatomzahl und ist durchwegs größer als die des Wasserstoffes, bei höheren Drücken liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Abb. 1 zeigt die Meßergebnisse bei einer Reihe von Gasen. Man sieht aus Abb. 1, daß in dem Druckbereich bis ungefähr 10^{-1} Torr die Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck linear ansteigt. Man beachte die im Verhältnis zu Wasserstoff hohe Wärmeleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe.

In Tabelle I sind die Wärmeleitzahlen der untersuchten Gase bei Atmosphärendruck den aus Abb. 1 sich ergebenden Werten bei einem Druck von $7 \cdot 10^{-2}$ Torr gegenübergestellt, wobei letztere in relativen Einheiten angegeben sind.

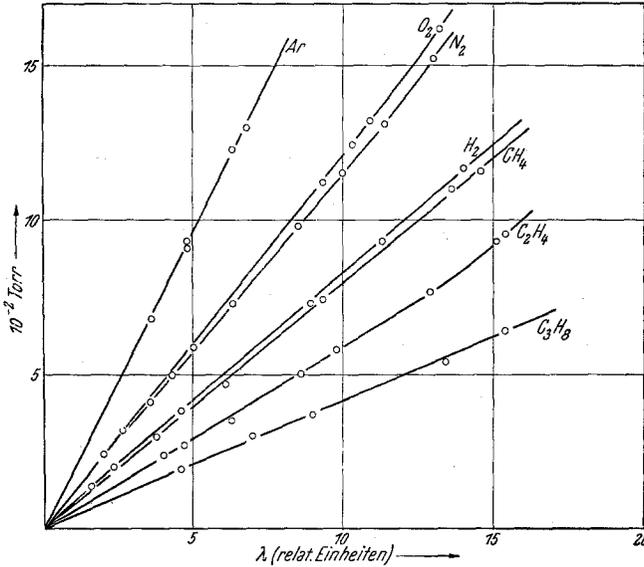


Abb. 1. Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase in Abhängigkeit vom Druck.

Tabelle I.

	Bei 760 Torr und 0°C in $10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$	Bei $7 \cdot 10^{-2}$ Torr in relativen Einheiten
H ₂	4,19	8,5
N ₂	0,57	6,0
O ₂	0,58	5,7
Ar	0,39	3,6
CH ₄	0,73	8,8
C ₂ H ₄	0,40	11,7
C ₃ H ₈	0,36	17,0

Für den Wärmetransport durch ein Gas bei niederen Drücken gilt folgende Formel¹:

$$E = \alpha \cdot \lambda_0 \cdot p \sqrt{\frac{273,2}{T_2}} (T_1 - T_2),$$

wobei

$$\lambda_0 = \frac{1,468 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{M}} \cdot \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}.$$

¹ S. Dushman, Vacuum Technique, S. 52. New York: John Wiley & Sons Inc. 1949.

Hierin bedeuten: E Wärmemenge; λ_0 spezifische Wärmeleitfähigkeit bei 0°C ; p Druck in 10^{-3} Torr; T_1 und T_2 Temperatur der heißen bzw. kalten Wand; M Molekulargewicht des Gases; \varkappa adiabatischer Koeffizient c_p/c_v . α ist der Akkommodationskoeffizient, der den Wärmeübergang zwischen Wand und Gas berücksichtigt.

Um eine Erklärung für die oben gefundenen experimentellen Ergebnisse zu finden, muß man annehmen, daß die höhere Wärmeleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe erstens durch die höhere spezifische Wärme bedingt ist (was in obiger Gleichung berücksichtigt ist) und zweitens, daß der Wärmeübergang zwischen Gefäßwand und Gas davon abhängt, wie stark das Gas an der Wand adsorbiert wird. Setzt man in obiger Gleichung den Koeffizienten α der Gasadsorption an der Gefäßwand proportional, so erhält man immer noch keine Übereinstimmung mit dem Experiment. Eher läßt sich eine Annäherung zwischen Rechnung und Versuchsergebnis erzielen, wenn man eine Gleichung verwendet ähnlich der, die für Wärmedurchgangsberechnungen in der Technik allgemein gültig ist:

$$\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{E}.$$

Mit dem Glied β soll der Wärmeübergang Gefäßwand—Gas berücksichtigt werden; β wird der an der Gefäßwand adsorbierten Gasmenge proportional gesetzt.

$$\lambda = \lambda_0 \cdot p \cdot \sqrt{\frac{273,2}{T_2}} \cdot (T_1 - T_2).$$

Experimentelles.

Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei niederen Drücken erfordern ein sehr sauberes Arbeiten, da sonst keine reproduzierbaren Werte erhalten werden können. In der Literatur findet man die Angabe, daß Kohlenwasserstoffe die Wärmestrahlung des Drahtes in der Wärmeleitfähigkeitszelle stark beeinflussen und so keine reproduzierbaren Messungen zulassen. Dies konnte in vorliegender Arbeit nicht bestätigt werden. Es ist allerdings verständlich, daß besonders höhere Kohlenwasserstoffe dort stören, wo man mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit Druckmessungen vornehmen will. Dazu kommt noch, daß auch das Hahnfett stört, da selbst die besten Hochvakuumfette bei Berührung mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen diese lösen und dann langsam wieder abgeben, wobei auch durch tagelanges Auspumpen auf Hochvakuum die letzten Gasreste nicht mehr zu entfernen sind. Es ist daher eine Apparatur, die einmal Kohlenwasserstoffe enthalten hat, für exakte Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei niederen Drücken unbrauchbar. Aber nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch andere Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd) werden vom Hahnfett, wenn auch etwas weniger leicht, absorbiert.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden Quecksilberventile an Stelle von Hähnen verwendet. Um nur reine Gase für die Messung zu verwenden, wurden diese vor Eintritt in die Apparatur durch Desorption von

Aktivkohle nach dem Verfahren von *Kahle*² gereinigt. Abb. 2 zeigt die Apparatur.

Durch den Hahn *a* wird das zu untersuchende Gas eingelassen, in dem U-Rohr *b* befindet sich die Aktivkohle. Zwischen den beiden Quecksilberventilen *c* und *d* befindet sich die eigentliche Meßanordnung, bestehend aus einer Wärmeleitfähigkeitszelle *e* und dem *McLeod*-Manometer *f*. *g* ist eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe, nach der nochmals eine Anordnung *h*, bestehend aus Wärmeleitfähigkeitszelle und Manometer kommt,

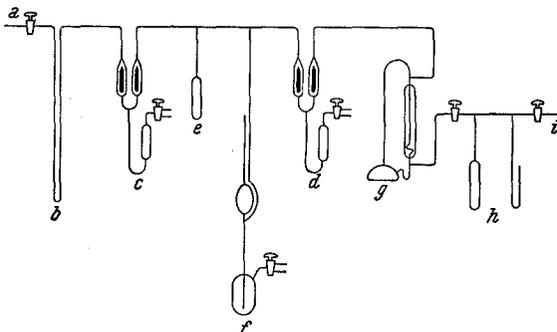


Abb. 2. Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei niederen Drücken.

die eine Reinheitsprüfung des durchgesaugten Gases durch Messung der Wärmeleitfähigkeit bei einem Druck von 12 Torr gestattet. Bei *i* ist das Vorvakuum angeschlossen.

Zusammenfassung.

Bei dem Versuch, die Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei Drücken von 10^{-3} bis 10^{-1} Torr zu messen, ergab sich, daß höhere Kohlenwasserstoffe eine höhere Wärmeleitfähigkeit zeigten als die niedrigen, und daß Wasserstoff, der bei höheren Drücken die höchste Wärmeleitfähigkeit von allen Gasen aufweist, bei Drücken unter 10^{-1} Torr eine geringere Wärmeleitfähigkeit hat als alle Kohlenwasserstoffe. Zur Erklärung für dieses Verhalten wurde angenommen, daß der Wärmeübergang Gas—Gefäßwand sich bei den verschiedenen Gasen in weiten Grenzen ändert und von der Adsorption des Gases an der Wand abhängt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Hinblick auf die Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit sehr kleinen Gasmengen für gasanalytische Zwecke durchgeführt.

² *G. Damköhler*, Z. physik. Chem., Abt. B 27, 130 (1934). — *A. Klemenc*, Behandlung und Reindarstellung von Gasen, S. 108. Wien: Springer-Verlag 1948.