

EUR 2282.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**BESTIMMUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT
DER GESÄTTIGTEN DÄMPFE VON BENZOL,
DIPHENYL, O-, M- UND P-TERPHENYL**

von

F.W. REITER und W. LINK

1965



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung „Engineering“
Abteilung 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 40,— bfrs. verkauft.
Bestellungen sind zu richten an: PRESSES ACADÉMIQUES
EUROPÉENNES - 98, Chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung an die :

- BANQUE DE LA SOCIÉTÉ GÉNÉRALE (Agence
Ma Campagne) - Brüssel - Konto Nr. 964.558,
- BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY -
New York - Konto Nr. 22.186,
- LLOYDS BANK (Europe) Ltd. - 10, Moorgate -
London E.C.2,

als Bezug ist anzugeben : „EUR 2282.d - BESTIMMUNG DER
WÄRMELEITFÄHIGKEIT DER GESÄTTIGTEN DÄMPFE
VON BENZOL, DIPHENYL, O-, M- UND P-TERPHENYL“.

Gedruckt von Guyot, s.a.,
Brüssel, Februar 1965.

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

EUR 2282.d

BESTIMMUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT DER GESÄTTIGTEN DÄMPFE VON BENZOL, DIPHENYL, O-, M- UND P-TERPHENYL von F.W. REITER und W. LINK.

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM.
Gemeinsame Kernforschungsstelle.
Forschungsanstalt Ispra (Italien).
Hauptabteilung „Engineering“ - Abteilung Wärmeübertragung.
Brüssel, Februar 1965 - 28 Seiten - 11 Abbildungen.

In einer stationären Hitzdrahtapparatur wurde die Wärmeleitfähigkeit der gesättigten Dämpfe von Diphenyl, o-, m- und p-Terphenyl bis zu Dampfdrücken von 2-3 Atmosphären und die von gesättigtem dampfförmigem und flüssigem Benzol bis in die Nähe des kritischen Punktes bestimmt. Der Messfehler wird auf 2 % geschätzt. Eine Darstellung in reduzierten Einheiten zeigt, dass für die Wärmeleitfähigkeit der gesättigten Dämpfe dieser Stoffklasse das Theorem der übereinstimmenden Zustände sehr gut erfüllt ist.

EUR 2282.d

DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY IN SATURATED VAPORS OF BENZOL, DIPHENYL, O-, M- and P-TERPHENYL by F.W. REITER and W. LINK.

European Atomic Energy Community - EURATOM.
Joint Nuclear Research Center.
Ispra Establishment (Italy).
Engineering Department - Heat Transfer Service.
Brussels, February 1965 - 28 pages - 11 figures.

In a stationary hot wire apparatus thermal conductivity of the saturated vapors of diphenyl, o-, m- and p-terphenyl was measured up to pressures of 2 or 3 atmospheres, that of saturated vaporous and liquid benzene up to near the critical point. The experimental error is estimated to be less than 2 %. A plot in reduced units shows that thermal conductivity of saturated vapors of similar substances fulfils the law of corresponding states very well.

EUR 2282.d

DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY IN SATURATED VAPORS OF BENZOL, DIPHENYL, O-, M- and P-TERPHENYL by F.W. REITER and W. LINK.

European Atomic Energy Community - EURATOM.
Joint Nuclear Research Center.
Ispra Establishment (Italy).
Engineering Department - Heat Transfer Service.
Brussels, February 1965 - 28 pages - 11 figures.

In a stationary hot wire apparatus thermal conductivity of the saturated vapors of diphenyl, o-, m- and p-terphenyl was measured up to pressures of 2 or 3 atmospheres, that of saturated vaporous and liquid benzene up to near the critical point. The experimental error is estimated to be less than 2 %. A plot in reduced units shows that thermal conductivity of saturated vapors of similar substances fulfils the law of corresponding states very well.

EUR 2282.d

DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY IN SATURATED VAPORS OF BENZOL, DIPHENYL, O-, M- and P-TERPHENYL by F.W. REITER and W. LINK.

European Atomic Energy Community - EURATOM.
Joint Nuclear Research Center.
Ispra Establishment (Italy).
Engineering Department - Heat Transfer Service.
Brussels, February 1965 - 28 pages - 11 figures.

In a stationary hot wire apparatus thermal conductivity of the saturated vapors of diphenyl, o-, m- and p-terphenyl was measured up to pressures of 2 or 3 atmospheres, that of saturated vaporous and liquid benzene up to near the critical point. The experimental error is estimated to be less than 2 %. A plot in reduced units shows that thermal conductivity of saturated vapors of similar substances fulfils the law of corresponding states very well.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the integrity of the financial system and for the ability to detect and prevent fraud. The text also notes that clear and concise reporting is necessary to ensure that all stakeholders have a clear understanding of the organization's financial performance.

2. The second part of the document focuses on the role of internal controls in ensuring the reliability of financial information. It outlines the key components of an effective internal control system, including the establishment of clear policies and procedures, the assignment of responsibilities, and the implementation of regular monitoring and review processes. The text also highlights the importance of a strong culture of ethics and integrity in supporting the effectiveness of these controls.

3. The final part of the document discusses the importance of transparency and communication in the financial reporting process. It stresses that organizations should be open and honest in their reporting, providing timely and accurate information to all stakeholders. The text also notes that clear communication is essential for building trust and confidence in the organization's financial statements.

EUR 2282.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

BESTIMMUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT DER GESÄTTIGTEN DÄMPFE VON BENZOL, DIPHENYL, O-, M- UND P-TERPHENYL

von

F.W. REITER und W. LINK

1965



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung „Engineering“
Abteilung Wärmeübertragung

Manuskript erhalten am 19. Januar 1965

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|---|----|
| 1. EINLEITUNG..... | 5 |
| 2. EXPERIMENTELLER TEIL..... | 7 |
| 2.1. Aufbau der Apparatur..... | 7 |
| 2.2. Durchführung der Messungen..... | 8 |
| 2.2.1. Füllung der Wärmeleitzellen..... | 8 |
| 2.2.2. Bestimmung der Apparatkonstanten und Eichung der Widerstandsthermometer | 9 |
| 2.2.3. λ -Messung..... | 10 |
| 2.3. Versuchssubstanzen..... | 10 |
| 3. AUSWERTUNG UND ERGEBNISSE | 10 |
| 3.1. Berechnung eines λ -Wertes | 10 |
| 3.2. Messergebnisse..... | 12 |
| 3.3. Wärmeleitdaten von OM ₂ -Dampf..... | 13 |
| 3.4. Allgemeine Darstellung der Wärmeleitfähigkeit von gesättigten Dämpfen | 14 |
| 3.5. Extrapolation der Wärmeleitwerte der flüssigen Phase . | 16 |
| 4. LITERATURVERZEICHNIS | 17 |

1. EINLEITUNG

Um Ergebnisse von Wärmeübergangsversuchen mit siedenden Flüssigkeiten mit Hilfe von dimensionslosen Kenngrößen in einheitlicher Form darstellen zu können, ist es u. a. notwendig, den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten (im folgenden abgekürzt WLK) des gesättigten Dampfes des Wärmeübertragers zu kennen.

Daneben kann man bei Kenntnis des WLK von Gasen und Dämpfen Aussagen über zwischenmolekulare Kräfte machen, wenn gleichzeitig die Molwärme bekannt ist. Schon die elementare kinetische Gastheorie liefert für den WLK:

$$\lambda = \text{const} \frac{\bar{w} C_v}{[\sigma(T)]^2}$$

Hierin bedeuten:

\bar{w} mittlere Molekelgeschwindigkeit
 C_v Molwärme bei konstantem Volumen
 $[\sigma(T)]^2$ molekularer Stossquerschnitt, der noch temperaturabhängig ist.

Verfeinerungen der Theorie und eine genaue Betrachtung des Stossvorganges gestatten es, für ein bestimmtes Potentialmodell (etwa das Lennard-Jones (6/12) Potential) über den temperaturabhängigen Stossquerschnitt die Potentialkonstanten aus $\lambda(t)$ -Daten zu berechnen. Diese zunächst nur für einatomige Gase gültige Aussage lässt sich auf mehratomige Gase erweitern durch Einführung der Eucken-Korrektur, die berücksichtigt, dass die Translations-, Rotations- und Schwingungsenergien der Molekeln beim Stoss in verschiedener Weise ausgetauscht werden. Im Falle der hier untersuchten gesättigten Dämpfe kann eine Berechnung der Potentialkonstanten erst vorgenommen werden, nachdem die gemessenen WLK auf die druckunabhängigen Werte im Druckbereich um 100 Torr extrapoliert sind. Eine Berechnung soll vorgenommen werden, nachdem in einer weiteren Arbeit die Molwärmern der hier untersuchten Dämpfe gemessen worden sind.

Bisher existieren nur wenige Arbeiten über den WLK von Dämpfen, so z. B. Untersuchungen von Keyes und Sandell (R. 1, 2) an Wasserdampf und Abas-Zade (R. 3) an Benzol, Toluol und m-Xylol. Des weiteren wurden Ammoniak, CO₂, Methan, Äthylen und Argon teilweise bis zum kritischen Punkt untersucht. Untersuchungen an Dämpfen mit höheren kritischen Temperaturen als die in der Arbeit von Abas-Zade gemessenen Stoffe sind uns nicht bekannt geworden.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden nach der stationären Hitzdrahtmethode durchgeführt, deren besonderer Vorteil im einfachen Aufbau der Wärmeleitfähigkeitszelle und in einer zuverlässigen und von vornherein über die gesamte Länge der Messzelle gemittelten Temperaturmessung besteht. Bei Verwendung von dünnen und langen Messdrähten werden noch thermische Trägheit und Endeffekte weitgehend herabgesetzt.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Aufbau der Apparatur

In Abb. 1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Wärmeleitfähigkeitszellen skizziert, Abb. 2 zeigt eine Aufnahme der beiden Zellen.

Zelle 1 wurde verwendet für Messungen des WLK der Dämpfe von Diphenyl, o-, m- und p-Terphenyl bis zu Dampfdrücken von 2 - 3 Atm., Zelle 2 zur Bestimmung des WLK von dampfförmigem und flüssigem Benzol bis in die Nähe des kritischen Punktes, also bis zu Drücken von über 40 Atm.

In Zelle 1 ist in einer Quarzkapillare von 2 mm Innen- und 4 mm Aussendurchmesser ein spektralreiner Platindraht von 0,1 mm Durchmesser und 20 cm Länge zentral angeordnet. Die Zentrierung des Drahtes erfolgt durch zentral angebohrte Pt-Führungsdrähte, in denen die Enden des zentralen Pt-Drahtes hart verlötet sind. Letzterer wird gespannt durch eine Wolframfeder. Auf die Quarzkapillare ist ein weiterer spektralreiner Pt-Draht von 0,2 mm Durchmesser bifilar aufgewickelt. Diese Anordnung befindet sich in einem oben und unten verschlossenen Rohr aus Jenaer Normalglas von 20 mm lichter Weite, das am unteren Ende ein Vorratsgefäß für die zu untersuchende Substanz besitzt. Von den beiden Führungsdrähten des zentralen Drahtes und den beiden Enden des Pt-Drahtes auf der Quarzkapillare gehen je zwei Zuleitungsdrähte aus. Zwischen unteren Führungsdraht und die zugehörigen Zuleitungsdrähte wird noch eine dünne Pt-Folie geschaltet, um die Wirkungsweise der Wolframfeder nicht zu beeinträchtigen und die Feder ausserhalb des Stromkreises zu lassen. Durch vakuumdichte Einschmelzungen werden die Zuleitungsdrähte aus dem Normalglasrohr herausgeführt. Sie sind aus Platin, um Thermokräfte zu vermeiden. Ausserhalb des Ofens wird auf Kupferdrähte übergegangen, die zur elektrischen Messeinrichtung führen. Die Cu-Pt-Lötstellen befinden sich in einem Dewargefäß auf konstanter Temperatur.

Zelle 2 besteht aus einer Normalglaskapillare von 1 mm innerem und 3 mm äusserem Durchmesser mit einer Erweiterung im unteren Teil zur Aufnahme der Wolframfeder und der Messflüssigkeit. Vom unteren Führungsdraht wird mittels zweier dünner Pt-Drähte von 0,1 mm Durchmesser, die im Innern der Wolframfeder isoliert verlaufen, auf die entsprechenden Zuleitungsdrähte übergegangen, um wieder die Wirkungsweise der Feder nicht zu beeinträchtigen und die Feder ausserhalb des Stromkreises zu lassen. Untere Zuleitungsdrähte und oberer Führungsdraht werden durch vakuumdichte Einschmelzungen aus der Kapillare herausgeführt. Der weitere Aufbau ist ähnlich dem von

Zelle 1 und aus Abb. 1 ersichtlich.

Die Versuchstemperaturen werden in einem Widerstandssofen grosser thermischer Trägheit erzeugt. Zwei voneinander unabhängige Heizwicklungen und ein Aluminiumblockthermostat, der sich im Innern des Ofens befindet und in einer Bohrung die Wärmeleitfähigkeitszelle aufnimmt, sorgen dafür, dass der Temperaturgradient in vertikaler Richtung kleiner als $0,01^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ bleibt, wobei unten die niedrigere Temperatur herrscht. Dies kann vor jeder Messung durch je ein Thermoelement am oberen und unteren Ende der Zelle kontrolliert werden.

Beide Heizungen sind stabilisiert. Die kurzzeitigen Temperaturschwankungen - während 10-20 sec - waren stets kleiner als $0,001^{\circ}\text{C}$.

Bei der Hitzdrahtmethode wird dem zentralen Draht eine konstante elektrische Leistung zugeführt, hierdurch ein Temperaturgradient zwischen Draht und Wand aufrechterhalten und aus zugeführter elektrischer Leistung, Temperaturdifferenz zwischen Draht und Wand und einigen Lineardimensionen der Zelle der WLK errechnet. Die Temperaturdifferenz wird bestimmt aus den Widerständen des zentralen Drahtes und des Drahtes auf der Wand. Die Messungen erfolgen in zwei unabhängigen Kreisen, von denen jeder aus einer 6-dekadigen Thomsonbrücke von Wolff, einem Normalwiderstand, einem Normal-Milliamperemeter Kl. 0,1, Schiebewiderständen zur Einstellung verschiedener Stromstärken und Bleiakkumulatoren besteht. Als Nullinstrument dient beiden Kreisen gemeinsam ein hochempfindliches Kipp-Doppelspulengalvanometer. Mit Hilfe eines thermokraftfreien Umschalters können beide Widerstandsmessungen innerhalb 10 Sekunden durchgeführt werden. Die zugeführte elektrische Leistung wird aus Stromstärke und Widerstand errechnet.

2.2. Durchführung der Messungen

2.2.1. Füllung der Wärmeleitzellen

Vor der Füllung der Zelle ist sorgfältig zu prüfen, ob sie und besonders die Einschmelzungen hochvakuumdicht sind. Hierzu wird im unteren Teil der Zelle ein Ansatz mit Schliff und seitlich eine Ionisationsmanometerröhre angeschmolzen. Nachdem die Zelle mehrere Stunden bei 400°C ausgeheizt und mit einem Pumpensystem auf ca. 10^{-5} Torr evakuiert worden ist, wird bei laufender Pumpe abgeschmolzen. Bei allen hier verwendeten Zellen war dann bis etwa 200°C keine Druckerhöhung in der Zelle mit der Ionisationsmanometerröhre zu messen. Bei 300°C war ein Druckanstieg von 0,1-0,2 Torr/Tag zu beobachten, was bei Zelle 1 einer Leckrate von einigen 10^{-7} Torr 1/sec entsprach, die durch Desorption von Restgasmolekeln von den Wänden und Diffusion durch die Wände hervorgerufen wurde.

Die Füllung der Zelle mit der zu untersuchenden Substanz erfolgt nach sorgfältigem Ausheizen durch einen ähnlichen Ansatz mit Schliff. Nachdem etwa die Hälfte der eingefüllten Substanz und damit alle Luft- und Fremdgasmolekeln weitgehendst abgepumpt sind, wird die Zelle abgeschmolzen. Für die Füllung der Zelle 1 mit Diphenyl oder einem der Terphenylisomeren genügten etwa 5 g, Zelle 2 zur Messung von dampfförmigem und flüssigem Benzol musste möglichst genau mit der dem Innenvolumen der Zelle entsprechenden kritischen Menge gefüllt werden, da die Messungen bis in die Nähe des kritischen Punktes ausgedehnt wurden. In Zelle 2 wurden die Dampfmessungen in der in Abb. 1 angegebenen Position und die Flüssigkeitsmessungen in um 180° gedrehter Stellung durchgeführt, wobei der zentrale Messdraht einmal ganz von Dampf und beim anderen Mal ganz von Flüssigkeit umgeben war.

2.2.2. Bestimmung der Apparatekonstanten und Eichung der Widerstandsthermometer.

Die Apparatekonstante

$$A = \frac{\ln R_i/r_o}{2\pi l}$$

wurde durch Ausmessung ermittelt. Der Innendurchmesser $2R_i$ der Kapillare wurde durch Auswägung mit Quecksilber, der Durchmesser $2r_o$ des zentralen Messdrahtes unterm Messmikroskop und durch Auswägung, die Länge l des Messdrahtes mit Hilfe eines Kathetometers und der zur Korrekturrechnung noch nötige Aussendurchmesser $2R_A$ der Kapillare mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Damit ergab eine Eichmessung an hochreinem N_2 bei $0^\circ C$ $2,394 \cdot 10^{-2}$ J/m sec $^\circ C$, während als wahrscheinlichster Wert $2,408 \cdot 10^{-2}$ J/m sec $^\circ C$ gilt.

Die Eichung des zentralen Drahtes und des Drahtes auf der Kapillare als Widerstandsthermometer erfolgte, nachdem das ganze Messsystem 24 Stunden bei $450^\circ C$ gealtert war, bei $0^\circ C$, $100^\circ C$ und $444,6^\circ C$.

Nach jeder Messreihe wurden die Apparatekonstante durch eine weitere λ -Messung von N_2 bei $0^\circ C$ und die Widerstandsthermometer bei $0^\circ C$ und $100^\circ C$ nachgeeicht. Dabei waren die Änderungen in der Apparatekonstanten im allgemeinen kleiner als 0,1 % und die der Widerstände kleiner als 0,01 %.

2.2.3. λ -Messung

Nach Erreichen einer konstanten Ofentemperatur wird dem zentralen Draht eine bestimmte elektrische Leistung zugeführt. Der Draht auf der Kapillare erhält nur einen kleinen Strom, der eine möglichst genaue Widerstandsmessung bei vernachlässigbarer Eigenerwärmung gestattet. Nach etwa 10 Minuten ist der stationäre Zustand erreicht, und nun werden in möglichst geringem Zeitabstand der Widerstand des inneren und äusseren Drahtes gemessen. Dies wird 4 mal nacheinander durchgeführt. Danach werden Messungen bei anderen Aufheizungen des zentralen Drahtes ausgeführt. Bei den Dampfbestimmungen wurden als Aufheizungen 25, 60, 67, 5 und 75 mA und bei den Messungen an flüssigem Benzol wurden 50, 120, 135 und 150 mA gewählt. Dies führte je nach WLK des untersuchten Mediums zu Aufheizungen des zentralen Drahtes von 0,2 - 5° C. Die Messanordnung gestattete es hierbei, die Temperatur des inneren und äusseren Drahtes auf 0,001° C abzulesen.

2.3. Versuchssubstanzen

Benzol wurde in p. A. -Reinheit von Merck verwendet. Diphenyl, o-, m- und p-Terphenyl wurden durch dreifache Umkristallisation in Äthanol gereinigt. Gaschromatographisch waren keine Verunreinigungen mehr nachzuweisen. Nach den Messungen wurden alle Substanzen erneut im Gaschromatographen untersucht, wobei wiederum keine Verunreinigungen festgestellt wurden.

3. AUSWERTUNG UND ERGEBNISSE

3.1. Berechnung eines λ - Wertes

In einer zylindersymmetrischen Geometrie wie der hier vorliegenden berechnet sich der WLK aus:

$$\lambda = \frac{\ln R_i / r_o}{2 \pi l} \frac{\dot{q}}{t_o - t_i} \quad (1)$$

wo \dot{q} die vom zentralen Draht durch Wärmeleitung durch das umgebende Medium abgegebene Leistung ist und t_o bzw. t_i die Temperaturen an der Oberfläche des Drahtes bzw. der inneren Oberfläche der Kapil-

lare sind. Da im Versuch die Temperatur t_A der äusseren Oberfläche der Kapillare gemessen wird, ist unter Einführung von t_A an Stelle von t_i eine Korrektur für den Temperaturabfall in der Kapillarwand anzubringen. Ausserdem muss die thermische Ausdehnung berücksichtigt werden. Man erhält dann (siehe R. 4):

$$\lambda = \frac{\ln R_i/r_{oo}}{2\pi l_o} \frac{\dot{q}}{t_o - t_A} \left[1 - \frac{1}{\lambda_{Qu}} \frac{\ln R_A/R_i}{2\pi l} \frac{\dot{q}}{t_o - t_A} \right] (1 - 1,2 \cdot 10^{-5} t) \quad (2)$$

wo l_o und $2r_{oo}$ Länge und Durchmesser des zentralen Drahtes bei 0°C , λ_{Qu} der WLK von Quarzglas und $t = \frac{t_o + t_A}{2}$ die mittlere Versuchstemperatur ist.

Die dem Draht zugeführte elektrische Leistung \dot{q}_E wird von diesem wieder abgegeben durch Wärmeleitung durch das umgehende Medium \dot{q} , durch Wärmeleitung durch die Drahtenden \dot{q}_D , durch Strahlung \dot{q}_S und eventuell durch Konvektion \dot{q}_K . Im stationären Fall gilt:

$$\dot{q} = \dot{q}_E - \dot{q}_D - \dot{q}_S - \dot{q}_K$$

$\dot{q}_E = i^2 R$ kann direkt gemessen werden, \dot{q}_D und \dot{q}_S werden wie in einer früheren Arbeit (R. 4) berechnet mit dem einzigen Unterschied, dass im Falle der Dampfmessungen eine Absorption der Strahlung vernachlässigt werden kann. Konvektion war bei den Dampfmessungen und den Bestimmungen an flüssigem Benzol bis 220°C vernachlässigbar, wie die Einzelmessungen bei verschiedenen Aufheizungen zeigten. Bei den Flüssigkeitsmessungen oberhalb 220°C machte sich Konvektion stärker bemerkbar, sodass diese nicht mehr ausgewertet werden konnten. Vermutlich war in diesen Fällen das Produkt aus Grasshof- und Prandtlzahl $Gr \cdot Pr > 1000$, was in zylindersymmetrischen Anordnungen einen merklichen Konvektionsbeitrag zur Folge hat.

Eine weitere Korrektur ist zu berücksichtigen, da die Wärmeleitung an den Drahtenden nicht mehr rein radial verläuft. Hierdurch erhält man nach Gl (2) einen zu hohen WLK. Entsprechend R. 4 werden alle nach Gl.(2) berechneten WLK um 0,5 % herabgesetzt.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Dampfmessungen nicht genau entlang der Sättigungskurve verlaufen, da die mittlere Versuchstemperatur $\frac{t_o + t_A}{2}$ um grössenordnungsmässig 1°C über der Temperatur der Flüssigkeit im Vorratsgefäss liegt. Bei niedrigen Temperaturen und damit niedrigen Dampfdrücken ergibt dies keinen Unterschied. Lediglich bei Benzol erhält man bei den beiden höchsten Messtemperaturen von $267,1$ bzw. $279,0^\circ\text{C}$ Unterschiede von 0,6 bzw. 1,2 %, wenn man den WLK einmal auf die bisher geschilderte Art berechnet und zum

anderen die Einzelmessungen bei verschiedenen Aufheizungen des zentralen Messdrahtes auf verschwindend kleine Aufheizung extrapoliert.

Der wahrscheinliche Fehler wird entsprechend R.4 auch in dieser Arbeit auf 2 % geschätzt. Die Schwankungen um eine ausgeglichene Kurve waren stets kleiner als 1 %.

3.2. Messergebnisse

In den Abb. 3 - 7 sind die Messergebnisse der Dampfbestimmungen und im oberen Teil der Abb. 10 die an flüssigem Benzol dargestellt. In Tabelle 1 sind ausgeglichene Werte angegeben:

Tab. 1 - Ausgeglichene Werte der gesättigten Dämpfe.

| t (°C) | $\lambda \cdot 10^2$ (J/m sec °C) | | | | |
|--------|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | Benzol | Diphenyl | o-Terph. | m-Terph. | p-Terph. |
| 0 | 0,87 | | | | |
| 50 | 1,27 | | | | |
| 100 | 1,72 | 1,14 | | | |
| 150 | 2,24 | 1,52 | 1,28 | 1,13 | 1,13 |
| 200 | 2,88 | 1,91 | 1,60 | 1,45 | 1,42 |
| 250 | 3,86 | 2,35 | 1,96 | 1,78 | 1,74 |
| 280 | 5,22 | | | | |
| 300 | | 2,87 | 2,37 | 2,14 | 2,11 |
| 350 | | (3,46) | 2,85 | 2,55 | 2,54 |
| 400 | | (4,14) | 3,40 | 3,00 | 3,01 |
| 450 | | (5,18) | (4,03) | (3,55) | (3,57) |
| 500 | | | (4,77) | (4,13) | (4,16) |

Nur beim Benzol ist ein Vergleich mit anderen Messungen (R. 3) möglich. Die Abweichungen betragen im unteren Temperaturbereich im Mittel 10 % und wachsen bis auf fast 30 % am kritischen Punkt. Für Diphenyl, o-, m- und p-Terphenyl sind Wärmeleitdaten auf der Grundlage von empirischen Formeln und dem Theorem der übereinstimmenden Zustände berechnet worden (R. 5). Die Abweichungen betragen bis zu 12 %.

Bei Drucken unter 10 Torr weichen die Messungen deutlich von der zu erwartenden und aus Werten bei höheren Drucken extrapolierten Kurve ab. Dies hat seinen Grund darin, dass die Wärmeleitfähigkeit in diesem Druckbereich nicht mehr druckunabhängig ist, weil die mittlere freie Weglänge bei diesen Drucken und Temperaturen in die Grössenordnung der "charakteristischen Zelldimension" kommt. Die "charakteristische Zelldimension" ist in einer Hitzdrahtzelle der Drahtdurchmesser und beträgt in unserem Fall 0,01 cm. Bei m-Terphenyl hat die mittlere freie Weglänge bei 180° C etwa den Wert 0,001 cm, wobei der zur Berechnung notwendige Molekeldurchmesser aus der geschätzten Dichte von festem m-Terphenyl bei tiefen Temperaturen ermittelt wurde. Bei ca. 180° C kommt damit beim m-Terphenyl die mittlere freie Weglänge in die Grössenordnung der "charakteristischen Zelldimension" und es ist ein niedrigerer Messwert zu erwarten als in einer Zelle mit grösserer "charakteristischer Zelldimension", etwa einer Parallelplattenapparatur mit einem Plattenabstand von 1 cm. In den Abb. 4 - 8 gibt bei niedrigen Temperaturen die gestrichelte Kurve die in unserer Apparatur gemessenen, apparaturabhängigen Werte an, während der darüberliegende ausgezogene und extrapolierte Kurventeil die druckunabhängigen Werte enthält, wie sie in einer Zelle mit sehr grosser "charakteristischer Zelldimension" gemessen werden. Die ausgezogene Kurve stellt somit die wirkliche Wärmeleitfähigkeit in diesem Bereich dar.

3.3. Wärmeleitdaten von OM₂-Dampf

Bei der Bestimmung des WLK des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeitsmischung darf nur ein Anteil verdampfen, der sehr klein ist gegen die Flüssigkeitsmenge. Daher wurde der WLK des gesättigten Dampfes von OM₂, einer Terphenylmischung von im wesentlichen 25 % o-, 73 % m- und 2 % p-Terphenyl, die im ORGEL-Reaktor verwendet werden soll, nicht gemessen, sondern berechnet:

$$\lambda_M = \gamma_1 \lambda_1 + \gamma_2 \lambda_2 + \gamma_3 \lambda_3 \quad (3)$$

wo γ_i der Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase und λ_i der WLK der reinen Komponente i ist. Für ideale Mischungen gilt:

$$p_i = \delta_i p_{oi} \quad (4)$$

d. h. der Partialdruck p_i ist gleich dem Produkt des Molenbruchs δ_i

der Komponente i in der Flüssigkeit und dem Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente i . Für die Zusammensetzung des Dampfes wird der Ansatz für ideale Gasmischungen verwendet:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p} \quad / \quad \sum_j p_j = p \quad (5)$$

p ist der Gesamtdruck der Mischung. Aus (4) und (5) folgt:

$$\gamma_i = \frac{\delta_i P_{oi}}{p} \quad (6)$$

Tab. 2 enthält die Zusammensetzung (nach 6) und den WLK (nach 3) des gesättigten Dampfes von OM₂.

Tab. 2: OM₂

| t (°C) | $\gamma_{o\text{-Terph.}}$ | $\gamma_{m\text{-Terph.}}$ | $\gamma_{p\text{-Terph.}}$ | $\lambda \cdot 10^2$ (J/m sec °C) |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 150 | 0,467 | 0,529 | 0,004 | 1,19 |
| 200 | 0,449 | 0,545 | 0,006 | 1,52 |
| 250 | 0,433 | 0,559 | 0,008 | 1,85 |
| 300 | 0,418 | 0,573 | 0,009 | 2,23 |
| 350 | 0,405 | 0,584 | 0,011 | 2,65 |
| 400 | 0,392 | 0,596 | 0,012 | 3,14 |
| 450 | 0,376 | 0,611 | 0,013 | 3,72 |
| 500 | 0,349 | 0,636 | 0,015 | 4,37 |

3.4. Allgemeine Darstellung der Wärmeleitfähigkeit von gesättigten Dämpfen.

Verschiedene Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen lassen sich nach Einführung von reduzierten, dimensionslosen Einheiten allgemein darstellen. Hierzu gehören Verdampfungswärme, Oberflächenspannung, Dampfdruck und pVT-Abhängigkeit verdünnter Gase. Im Falle der Wärmeleitfähigkeit von gesättigten Dämpfen ist zumindest für Substanzen einer Stoffklasse zu erwarten, dass das Theorem der übereinstimmenden Zustände gut erfüllt ist. In Abb. 8 ist die reduzier-

te Wärmeleitfähigkeit $\lambda_r = \frac{\lambda}{\lambda_{2/3}}$ als Funktion der reduzierten Temperatur $t_r = \frac{T}{T_K}$ aufgetragen. $\lambda_{2/3}$ ist die Wärmeleitfähigkeit bei $\frac{T}{T_K} = \frac{2}{3}$ und T_K die kritische Temperatur ($^{\circ}\text{K}$). $\lambda_{2/3}$ wird den ausgeglichenen Kurven der Abb. 3 - 7, T_K einer früheren Arbeit (R. 6) entnommen.

Tab. 3 : $\lambda_{2/3}$ und T_K

| | Benzol | Diphenyl | o-Terph. | m-Terph. | p-Terph. |
|---|---------|----------|----------|----------|----------|
| $\lambda_{2/3}$ (J/m sec $^{\circ}\text{C}$) | 0,01736 | 0,02300 | 0,02355 | 0,02264 | 0,02382 |
| T_K ($^{\circ}\text{K}$) | 562,2 | 777 | 857 | 883 | 908 |

Für $t_r > 0,5$ ist das Theorem der übereinstimmenden Zustände für die hier untersuchten Substanzen sehr gut erfüllt. Für $t_r < 0,5$ im Gebiet der Druckabhängigkeit des WLK ist die Übereinstimmung schlechter.

In Abb. 9 ist die Wärmeleitfähigkeit von gesättigtem Benzol und Wasserdampf (R. 2) bis in die Nähe des kritischen Punktes aufgetragen. Auch hier ist das Theorem der übereinstimmenden Zustände recht gut erfüllt.

Natürlich ist die Wahl von $\lambda_{2/3}$ für die Bildung von λ_r etwas willkürlich, richtiger würde hierzu λ_K benutzt. Da λ_K aber experimentell nur sehr schwierig ermittelt werden kann, wurde $\lambda_{2/3}$ gewählt, das in der Nähe des normalen Siedepunktes liegt und experimentell einfacher bestimmt werden kann. Beim Vergleich von Benzol- und Wasserdampf in Abb. 9 würde die Verwendung von λ_K an Stelle von $\lambda_{2/3}$ die Übereinstimmung kaum verschlechtern, da sie im gesamten Temperaturbereich bis $t_r = 0,97$ gut ist.

3.5. Extrapolation der Wärmeleitwerte der flüssigen Phase.

In R.4 wurde die Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Diphenyl, o-, m-, p-Terphenyl und OM₂ bis etwa 50°C unter den normalen Siedepunkt untersucht. Eine Extrapolation bis 450° C wurde damals nicht vorgenommen, da schlecht abgeschätzt werden konnte, wie sich die Temperaturabhängigkeit des WLK bei höheren Temperaturen und Annäherung an den kritischen Punkt ändert. Nachdem nun der WLK der gesättigten Dämpfe bis etwa $t_r = 0,75$ gemessen worden ist und bis $t_r = 0,98$ über das Theorem der übereinstimmenden Zustände extrapoliert werden kann, ist eine Extrapolation für die flüssige Phase gesicherter. Abb. 10 und 11 zeigen die WLK für Benzol und m-Terphenyl für das Gebiet der Flüssigkeit und des Dampfes im Sättigungszustand. Messpunkte sind eingetragen.

Eine Bestimmung von λ_K lässt sich ähnlich wie die Ermittlung der kritischen Dichte nach der Regel von Cailletet-Matthias durchführen, wenn die WLK der flüssigen und dampfförmigen Phase bis in die Nähe des kritischen Punktes bekannt sind, wie es beim Benzol der Fall ist. Die gestrichelte Kurve der Abb. 10 gibt das arithmetische Mittel korrespondierender Flüssigkeits- und Dampfwerte an und liefert bei t_K einen Wert $\lambda_K = 0,063 \text{ J/m sec } ^\circ\text{C}$, der nicht allzu unsicher sein dürfte.

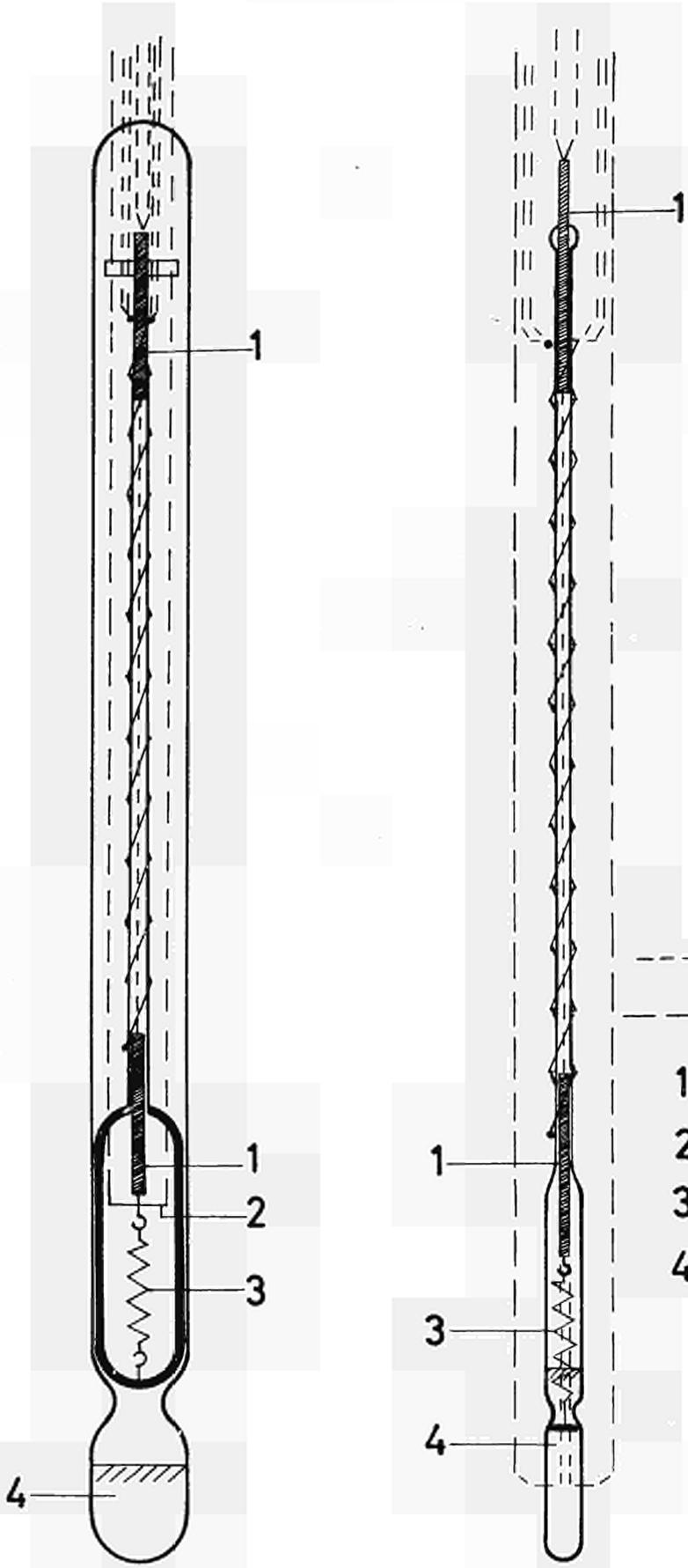
Tab. 4 gibt noch einmal die ausgeglichenen Werte von R.4 an, die nun bis 450° C extrapoliert worden sind.

Tab. 4 : WLK der flüssigen Phase.

| t (°C) | λ (J/m sec °C) | | | | | |
|--------|------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| | Benzol | Diphenyl | o-Terph. | m-Terph. | p-Terph. | OM ₂ |
| 0 | 0,151 | | | | | |
| 50 | 0,140 | | | | | |
| 100 | 0,129 | 0,133 | 0,127 | 0,134 | | 0,131 |
| 150 | 0,118 | 0,125 | 0,122 | 0,131 | | 0,127 |
| 200 | 0,106 | 0,117 | 0,117 | 0,128 | | 0,124 |
| 250 | 0,091 | 0,110 | 0,112 | 0,125 | 0,126 | 0,120 |
| 280 | 0,076 | | | | | |
| 300 | | 0,103 | 0,106 | 0,121 | 0,118 | 0,116 |
| 350 | | 0,095 | 0,101 | 0,117 | 0,111 | 0,111 |
| 400 | | 0,088 | 0,095 | 0,113 | 0,104 | 0,107 |
| 450 | | 0,080 | 0,089 | 0,109 | 0,096 | 0,102 |

4. LITERATURVERZEICHNIS

- R.1 F. G. KEYES, J. Amer. Chem. Soc. 72, 433 (1950)
- R.2 F.G. KEYES and D.J. SANDELL, Trans. Amer. Soc. mechn. Engng (1950), 767
- R.3 A.K. ABAS-ZADE, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 68, 665 (1949)
- R.4 F.W. REITER, EUR 582.d
- R.5 Monsanto R. C., Rep. No. IDO-11,004
- R.6 F.W. REITER, EUR 302.d

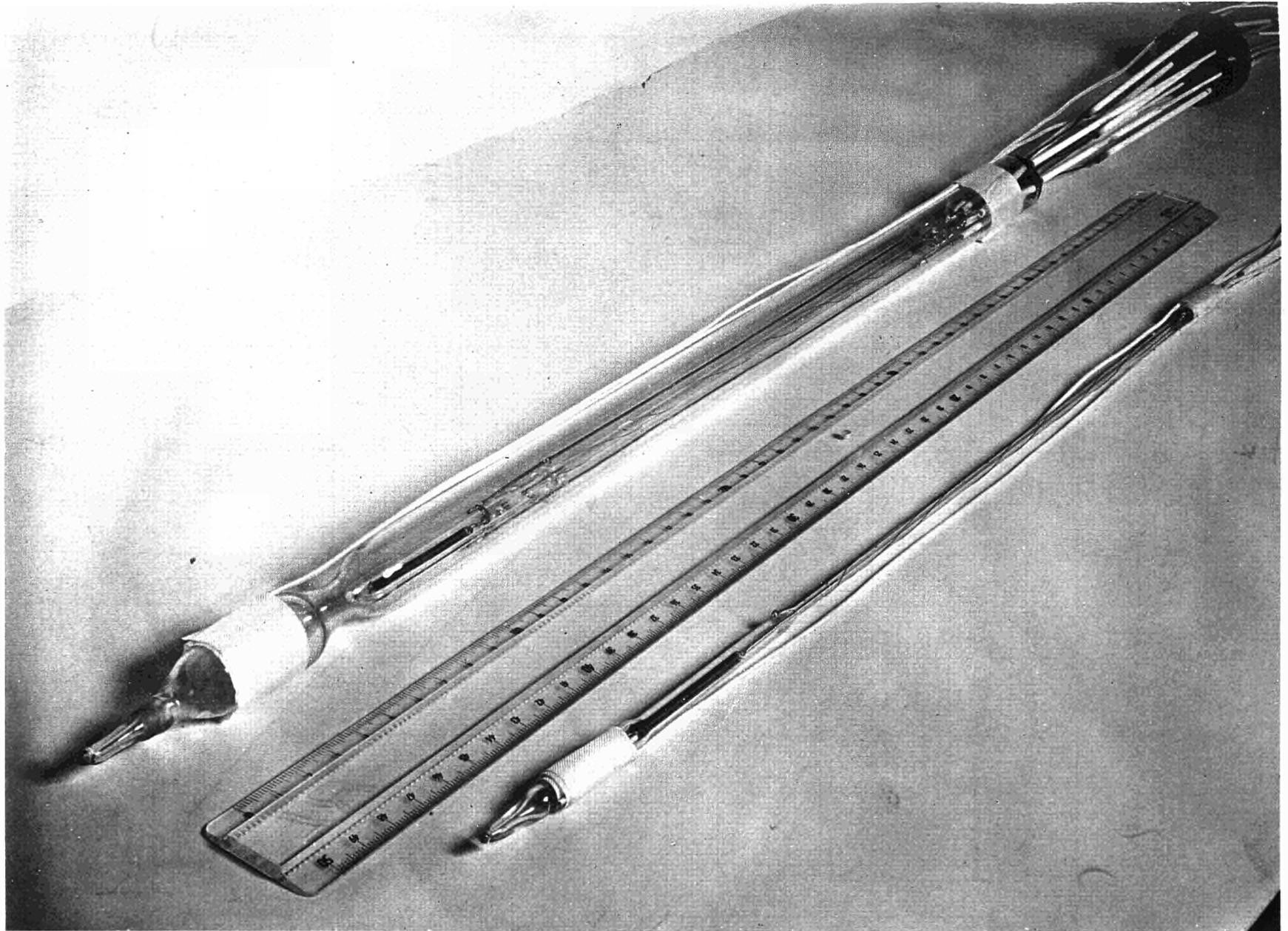


Zelle 1

Zelle 2

- zentraler Messdraht
- Zuleitungsdrähte
- 1 Führungsdrähte
- 2 Pt- Folie
- 3 Wolfram feder
- 4 Messflüssigkeit

Wärmeleitfähigkeitszellen



Ansicht der Wärmeleitfähigkeitszellen

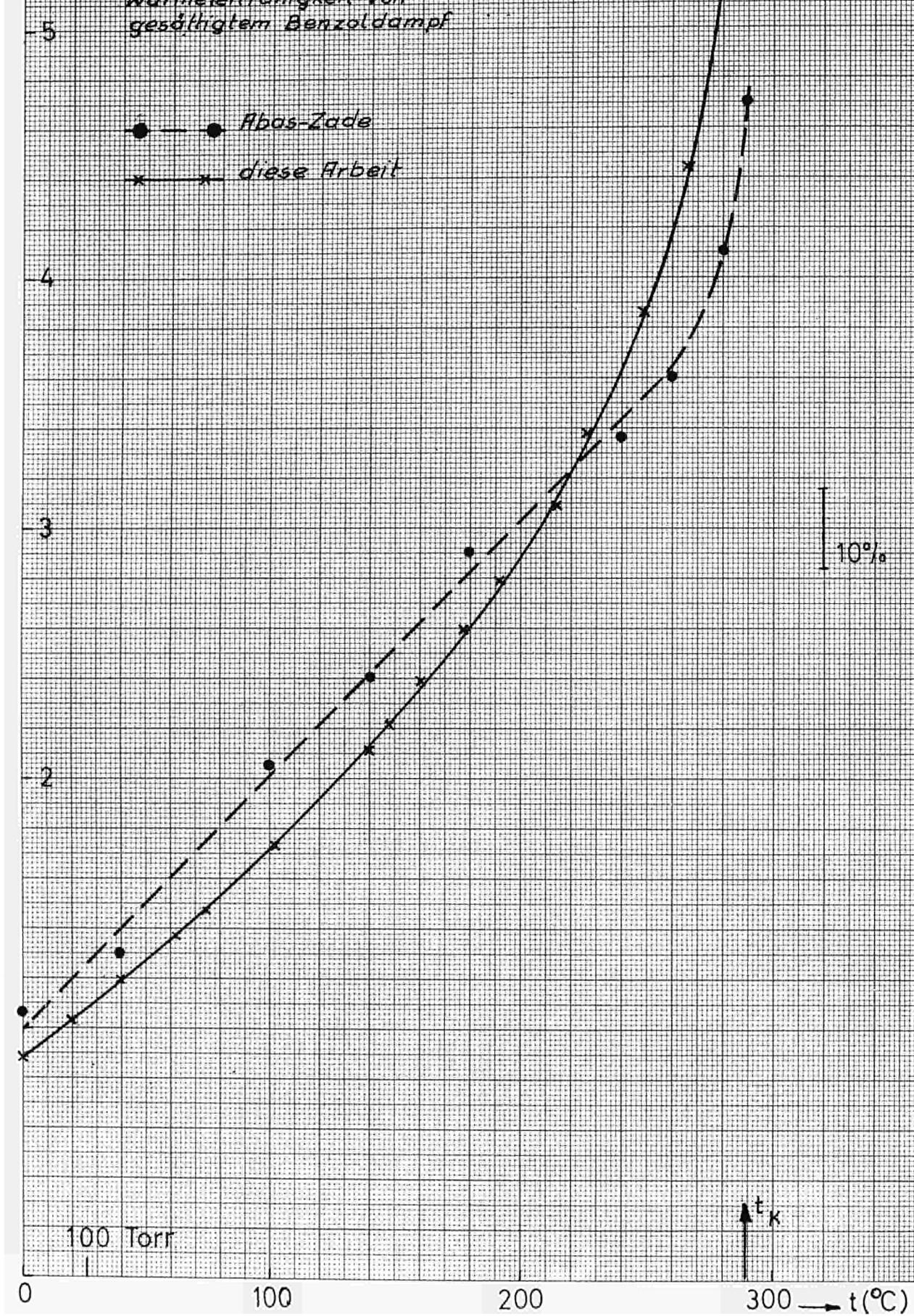
Abb. 2

$\lambda \cdot 10^2$ ($\text{J/m sec } ^\circ\text{C}$)

Abb. 3

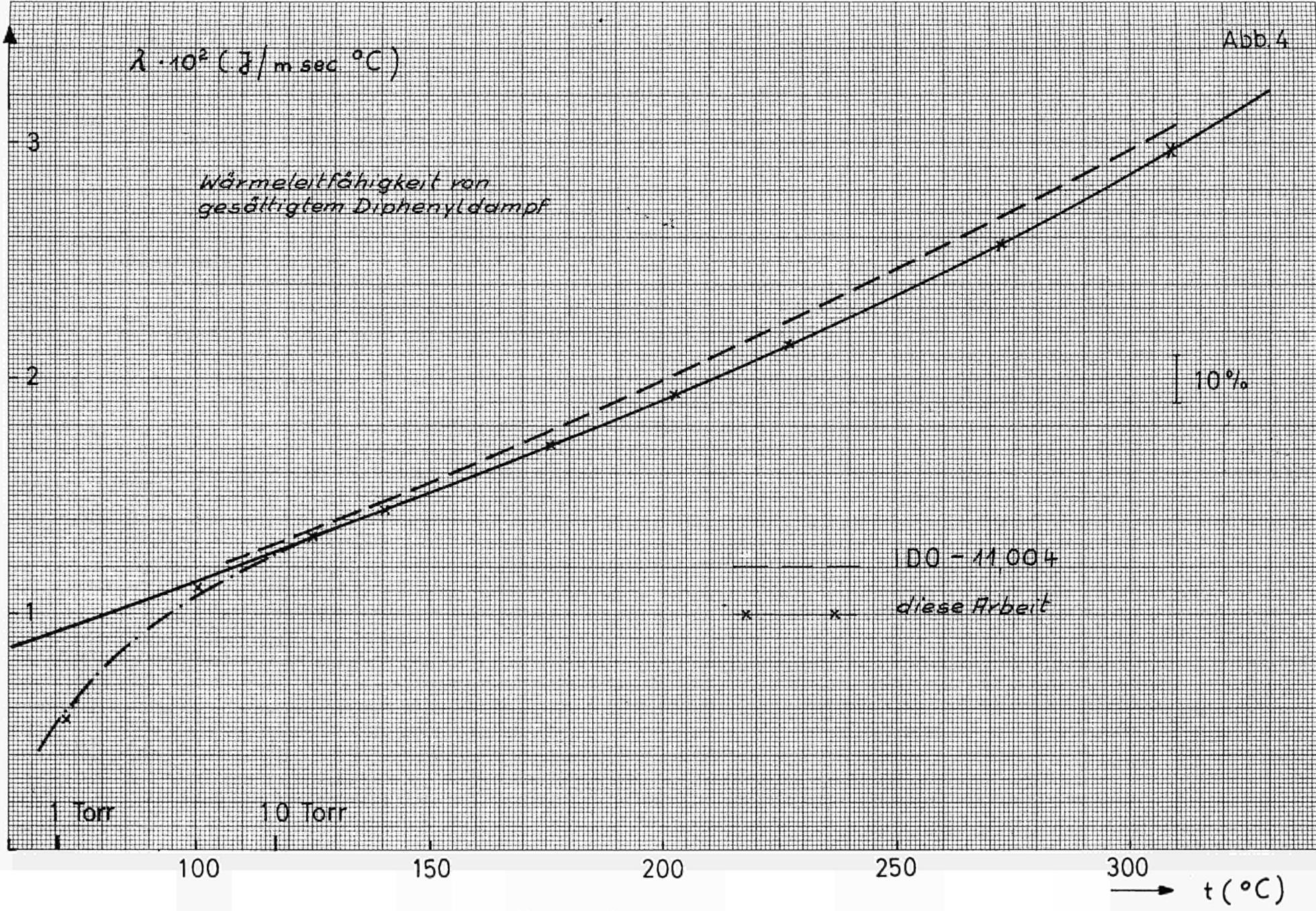
Wärmeleitfähigkeit von gesättigtem Benzoldampf

● — ● Abas-Zade
x — x diese Arbeit



$\lambda \cdot 10^2 \text{ (} \frac{\text{J}}{\text{m sec } ^\circ\text{C}} \text{)}$

Wärmeleitfähigkeit von gesättigtem Diphenyldampf



10%

100-11004

diese Arbeit

1 Torr

10 Torr

100

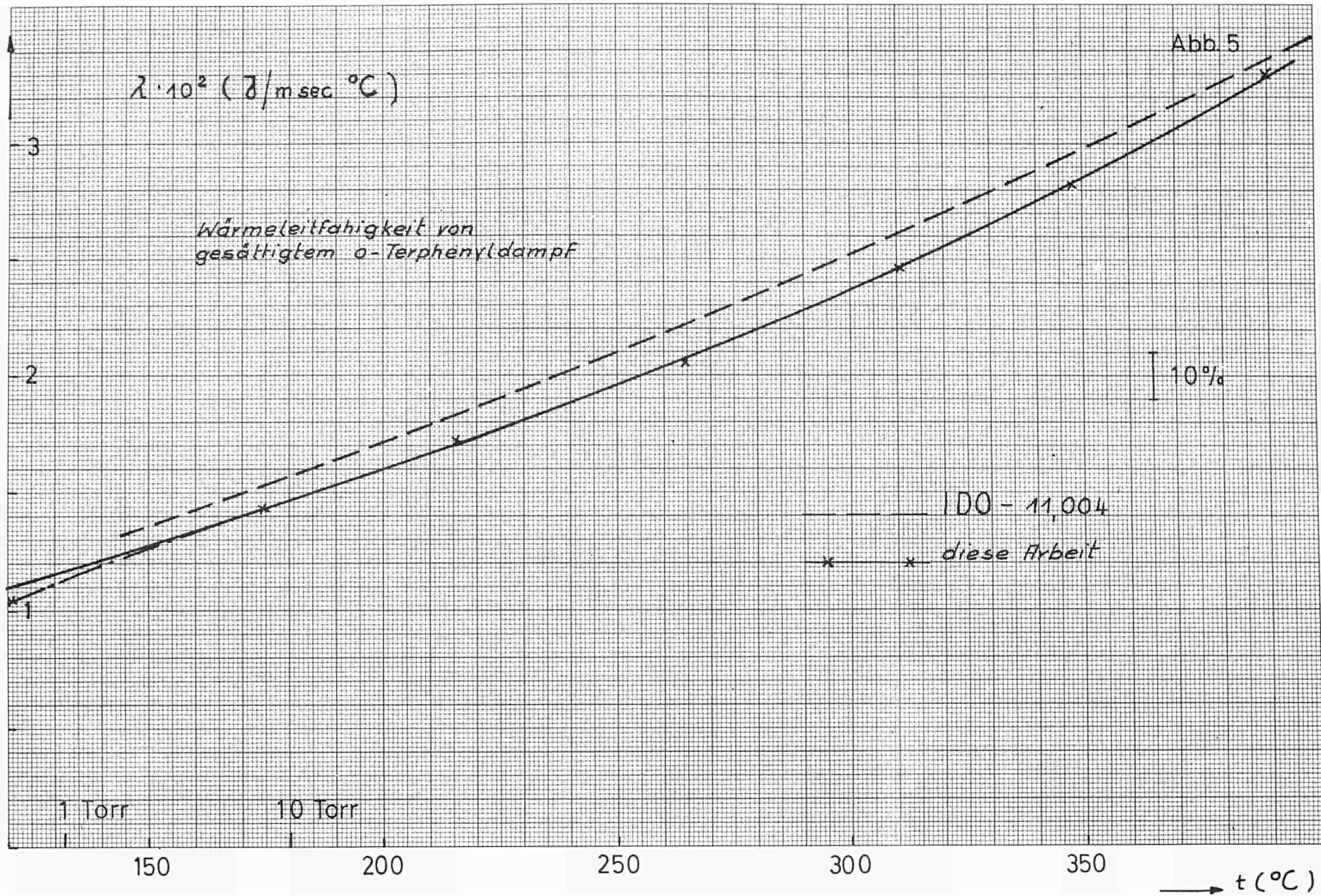
150

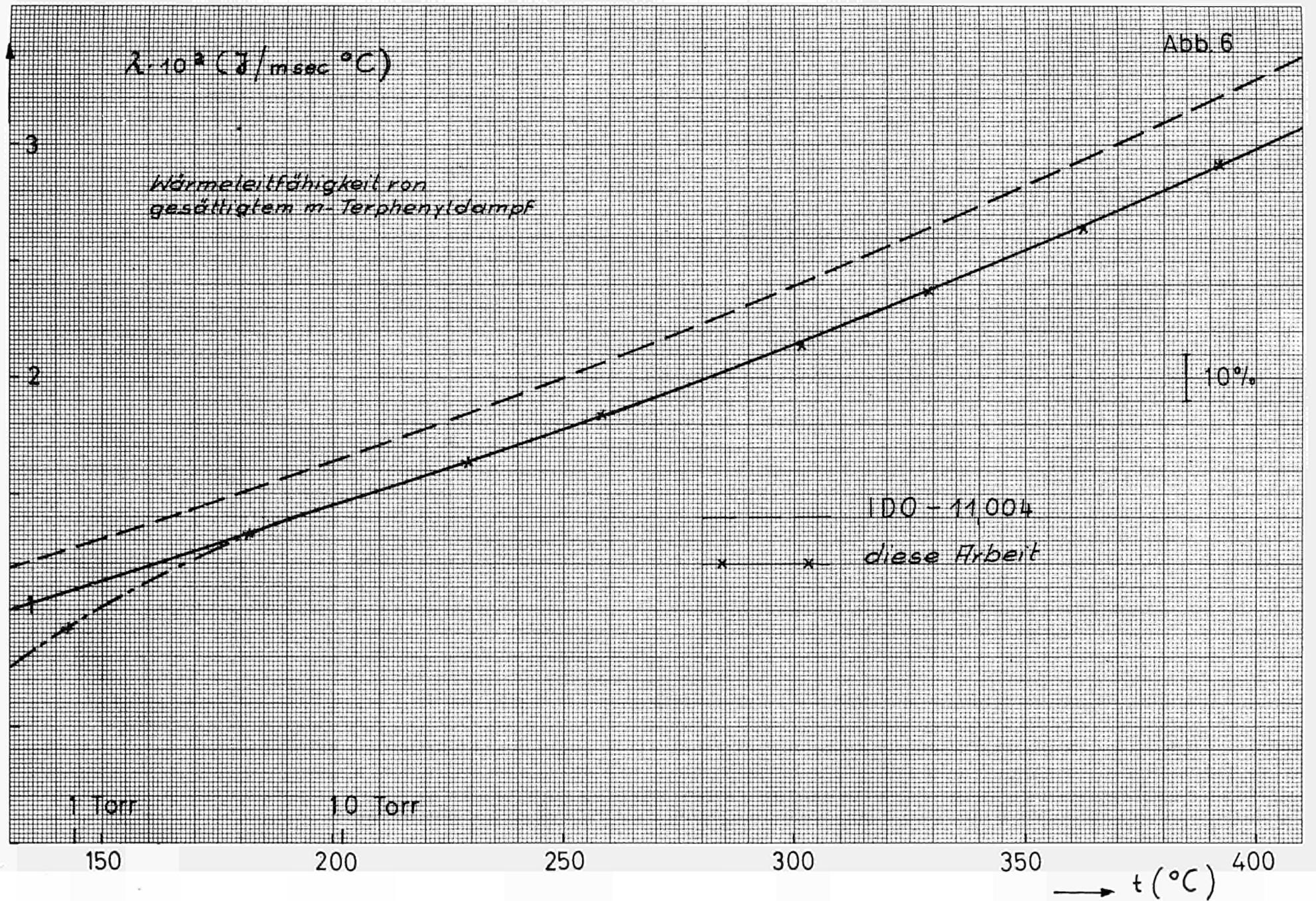
200

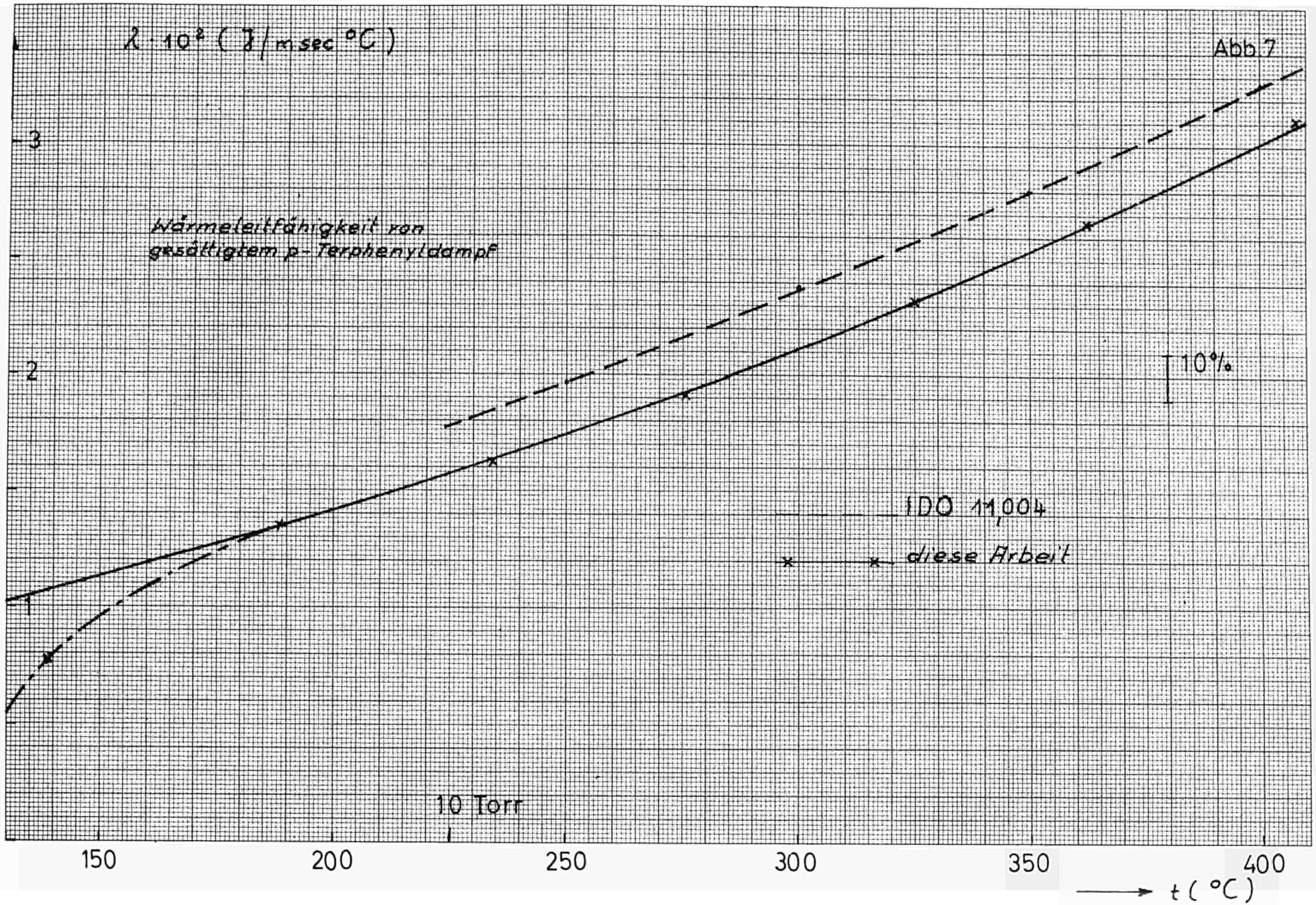
250

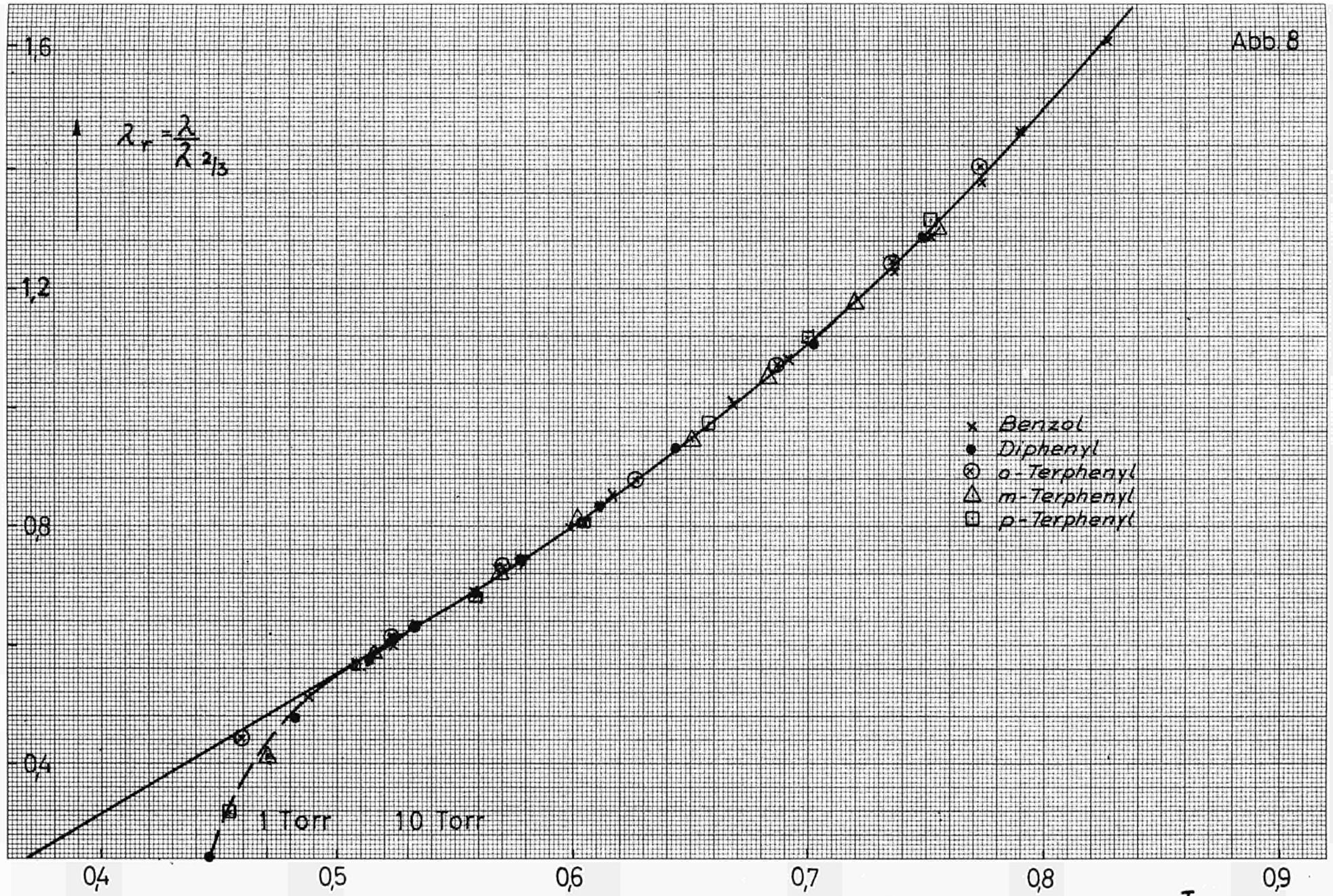
300

t ($^\circ\text{C}$)



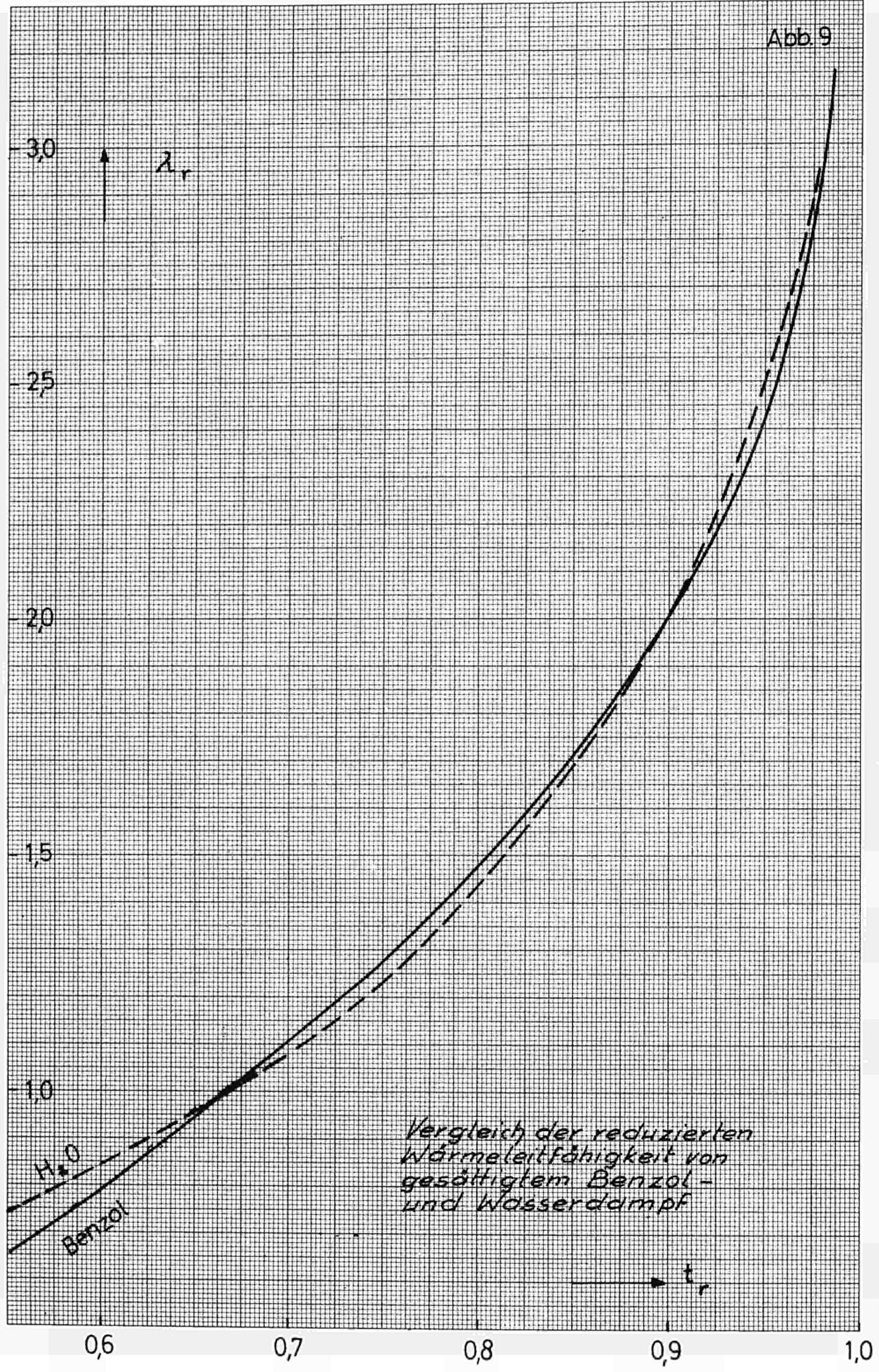






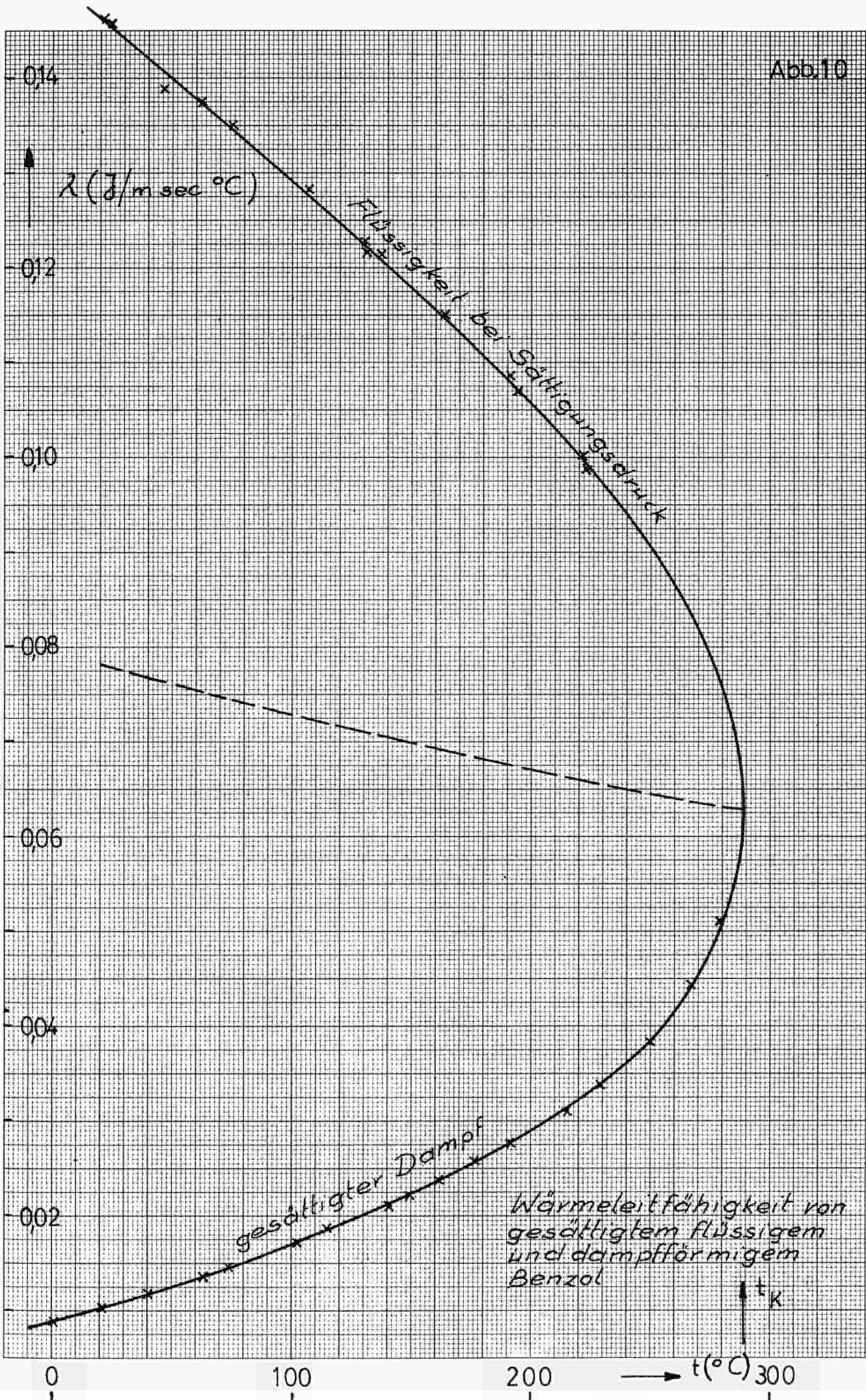
Reduzierte Wärmeleitfähigkeit der untersuchten gesättigten Dämpfe in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur.

Abb. 9



Vergleich der reduzierten Wärmeleitfähigkeit von gesättigtem Benzol- und Wasserdampf

Abb.10



λ (W/m sec °C)

Flüssigkeit bei Sättigungsdruck

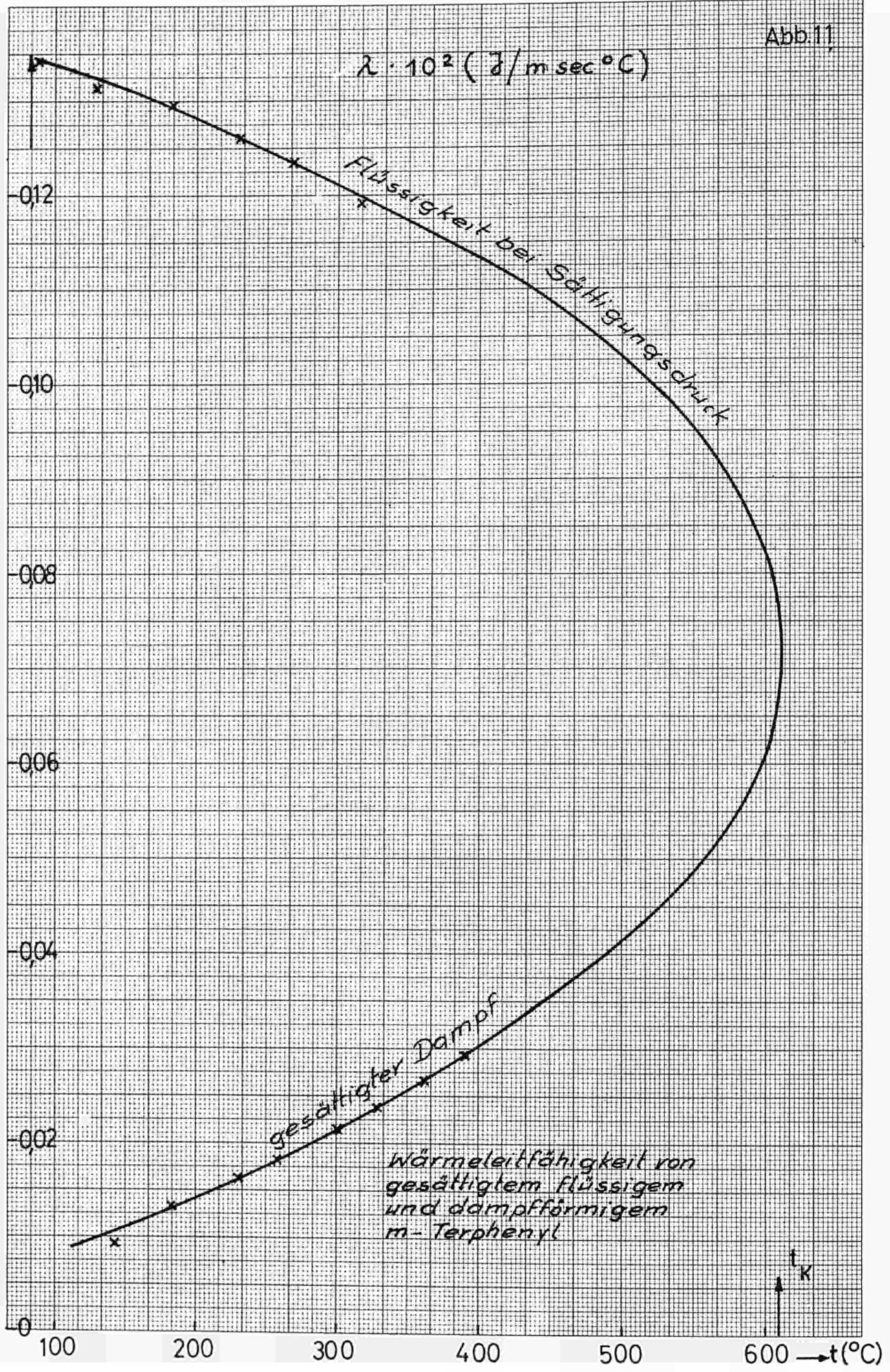
gesättigter Dampf

Wärmeleitfähigkeit von gesättigtem flüssigem und dampfförmigem Benzol

t_K

t (°C)

Abb. 11



EUR 2282.d

BESTIMMUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT
DER GESÄTTIGTEN DÄMPFE VON BENZOL,
DIPHENYL, O-, M- UND P-TERPHENYL

von

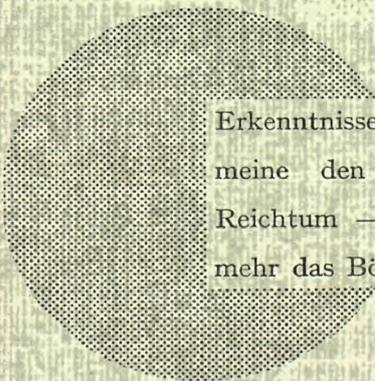
F.W. REITER und W. LINK

E R R A T U M

In Abbildung 11 lies :

statt : $\lambda \cdot 10^2$

nur : λ



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

CDNA02282DEC

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)