

Ein instationäres Verfahren zur
Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten
und Gasen

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von
WALTER STRAUMANN
dipl. Masch.-Ing. ETH
von Bretzwil (Baselland)

Referent: Herr Prof. Dr. P. Grassmann
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Eichelberg

Meinen Eltern gewidmet

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. Grassmann und wurde am Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich vor allem meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Grassmann, für seine Unterstützung und sein Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegengebracht hat, herzlich danken.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. G. Eichelberg für die Mühe, die er mit der Durchsicht dieser Arbeit auf sich genommen hat.

Herr Dipl.-Phys. M. Engeli hat die numerischen Berechnungen durchgeführt, und Herr Dipl.-Ing. R. Mauch hat mit der Apparatur die Messung von Wärmeleitfähigkeiten vorgenommen. Der endgültige Aufbau der Apparatur wurde von den Herren A. Sailer und H. Maag besorgt. Ihnen allen sei für ihre wertvolle Mitarbeit bestens gedankt.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, der «Eidgenössischen Stiftung zur Förderung schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung» für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zu danken, durch welche die Entwicklung des Verfahrens ermöglicht wurde.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1 Prinzip der instationären Hitzdrahtverfahren	9
2.2 Das zeitlich veränderliche Temperaturfeld	10
2.3 Relativmethode	11
2.4 Die verschiedenen Schaltungen	12
2.5 Absolutmethode	13
2.6 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit	15
3. Aufbau der Messapparatur	15
3.1 Elektrische Schaltung	15
3.2 Brückenschaltungen	16
3.3 Galvanometer	16
3.4 Registriergerät	17
3.5 Winkelmessinstrument	17
3.6 Mess-Sonden	17
3.7 Messgefäße	18
3.8 Log-Schaltelement	18
3.9 Apparatekonstanten	19
4. Fehlereinflüsse	19
4.1 Brückenunsymmetrie	19
4.2 Änderung der Heizleistung	19
4.3 Änderung der thermischen Grössen	19
4.4 Einfluss der endlichen Länge	19
4.5 Endliche Begrenzung des Mediums	20
4.6 Freie Konvektion	20
5. Durchführung der Messungen	21
5.1 Gang der Messungen	21
5.2 Messungen an Flüssigkeiten	22
5.3 Messungen über das Einsetzen der freien Konvektion	23
6. Zusammenfassung	24
Verzeichnis der Symbole	7
Literaturverzeichnis	25

Leer - Vide - Empty

Verzeichnis der Symbole

Symbol	Bezeichnung	Dimension
A	Apparatekonstante	—
a	Temperaturleitfähigkeit = $\lambda/c\rho$	m^2/s
b	Wärmecindringzahl = $\sqrt{\lambda c\rho}$	$J/(m^2s^{1/2} \text{ grad})$
C	allgemeine Konstante	—
c	spezifische Wärme	$J/(kg \text{ grad})$
e	Spannungsempfindlichkeit des Registriergeräts	cm/mV
e_x^*	absolute Empfindlichkeit der x-Achse des Registriergeräts nach Gl. (22)	$cm/(mV \cdot W/m)$
e_y^*	absolute Empfindlichkeit der y-Achse des Registriergeräts nach Gl. (24)	$cm/(mV \cdot \text{grad})$
g	Fallbeschleunigung	m/s^2
L	Länge, kennzeichnende Abmessung	m
\ln	natürlicher Logarithmus	—
Q	Wärmemenge	J
\dot{Q}	Wärmemenge pro Zeiteinheit	W
\dot{q}	Wärmemenge pro Zeiteinheit und pro Längeneinheit einer zylindrischen Wärmequelle	W/m
R	elektrischer Widerstand	Ω
ΔR	Änderung des elektrischen Widerstandes	Ω
R_V	Brücken-Vorschaltwiderstand	Ω
r	Radius	m
T	Temperatur	$^{\circ}C, ^{\circ}K$
ΔT	Temperaturanstieg = $T - T_0$	grad
T_0	Bezugstemperatur der Messung	$^{\circ}C$
t	Zeit	sek
t_a	Anlaufzeit	sek
U	elektrische Spannung	V
\ddot{u}	Brücken-Übersetzungsverhältnis = $R_1/R_2 = R_3/R_4$	—
V	Volumen	m^3
\dot{w}	Quellstärke der Wärmequelle	W/m^3
X	Strecke auf der Abszissenachse des Regi- striergeräts	cm
x	Abszisse des Registriergeräts	—
Y	Strecke auf der Ordinatenachse des Regi- striergeräts	cm
y	Ordinate des Registriergeräts	—
β	räumlicher Ausdehnungskoeffizient $= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	$1/\text{grad}$
γ	Eulersche Konstante = 0,5772	—
Δ	Differenz	—
λ	Wärmeleitfähigkeit	$W/(m \text{ grad})$
μ	Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes = $\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}$	$1/\text{grad}$
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
π	= 3,14159	—
ρ	Dichte	kg/m^3
<i>Indices</i>		
1	Wärmequelle (Heizdraht)	
2	}	Brückenzweige
3		
4		
5	Brückeninstrument	
α	Anfangszustand	
ω	Endzustand	
x	Vergleichsmedium (log-Schaltelement)	
y	unbekanntes Medium	

Leer - Vide - Empty

Ein instationäres Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen

W. STRAUMANN, dipl. Ing. ETH, J. R. Geigy AG, Basel

1. Einleitung

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen besteht heute eine grosse Zahl verschiedenartiger Verfahren. Diese kann man hauptsächlich in stationäre und instationäre Verfahren unterteilen. Einen guten Überblick der bekanntesten Verfahren findet man bei Riedel [79].

Vergleicht man die nach verschiedenen Verfahren gemessene Wärmeleitfähigkeit eines bestimmten Stoffes (Abbildung 18, 19 und 20), so erkennt man an der grossen Streuung, dass die genaue Messung der Wärmeleitfähigkeit offenbar äusserst schwierig ist. Die Messung wird nämlich leicht durch unerwünschte Wärmeableitung und freie Konvektion im Medium gefälscht. Stationäre Verfahren haben zwar den Vorteil grosser Genauigkeit, doch sind die hierfür geeigneten Apparate umständlich zu handhaben, und sie benötigen eine Einstellzeit bis zu mehreren Stunden. Bei den instationären Verfahren ist die Messzeit meist sehr kurz, doch schliesst sich der Messung eine mühsame mathematische oder graphische Auswertung an.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist nun die Entwicklung eines Messverfahrens, welches nach einer möglichst kurzen Messzeit unmittelbar die Wärmeleitfähigkeit anzeigt. Dazu eignet sich am besten das Prinzip der instationären Verfahren.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Prinzip der instationären Hitzdrahtverfahren («Probe methods»)

Anhand von *Abbildung 1* sei das Prinzip der instationären Messverfahren kurz dargestellt: Eine unendlich lange, zylindrische Wärmequelle der Quellstärke w_1 ¹⁾ und dem Radius r_1 ist von einem unendlich ausgedehnten Medium umgeben, dessen Wärmeleitfähigkeit gemessen werden soll. An der Grenzfläche zwischen Wärmequelle und

Medium bestehe kein Wärmeübergangswiderstand. Die Wärmequelle habe die Wärmeleitfähigkeit λ_1 und die Temperaturleitzahl $a_1 = \lambda_1/c_1\rho_1$, und das umgebende Medium die Wärmeleitfähigkeit λ und die Temperaturleitzahl a . Zu allen Zeiten $t < 0$ sei die Temperatur T_1 und T

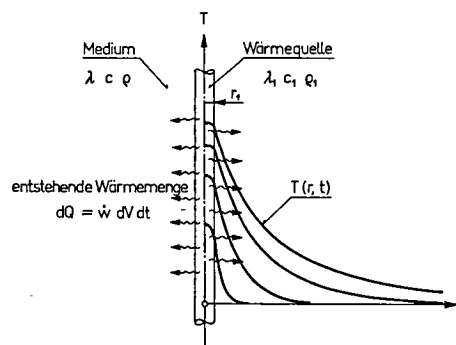


Abb. 1. Prinzip der instationären Hitzdrahtverfahren

von Wärmequelle und Medium überall gleich 0. Von einem Zeitpunkt $t = 0$ an entwickelt die Wärmequelle eine pro Zeit- und Volumeneinheit konstante Wärmemenge $Q/V = w_1$. Diese Wärmemenge wird durch Wärmeleitung ins umgebende Medium abgeführt. Dadurch beginnt an jeder Stelle r die Temperatur mit der Zeit anzusteigen. Der zeitliche Temperaturanstieg ist dabei ein Mass für die Wärmeleitfähigkeit des Mediums: Bei einem guten Wärmeleiter wird die Temperatur an einer bestimmten Stelle r nur langsam ansteigen, während bei einem schlechten Wärmeleiter die Temperatur rascher ansteigt.

Als erste haben Stålhane und Pyk [1]²⁾ experimentell gefunden, dass der Temperaturanstieg in der Wärme-

¹⁾ vgl. Verzeichnis der Symbole.

²⁾ siehe Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

quelle einem bestimmten mathematischen Gesetz folgt. Die theoretischen Grundlagen dazu wurden ungefähr gleichzeitig von Pfriedm [2] sowie Eucken und Englert [3] unter gewissen vereinfachenden Grenzbedingungen erstmals angegeben. Seither sind nach diesem Prinzip viele weitere Verfahren zur Messung von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen entwickelt worden, z. B. [4] bis [25].

2.2 Das zeitlich veränderliche Temperaturfeld

Die zeitlich veränderliche Temperaturverteilung $T_1(r, t)$ und $T(r, t)$ in der Wärmequelle und im Medium erhält

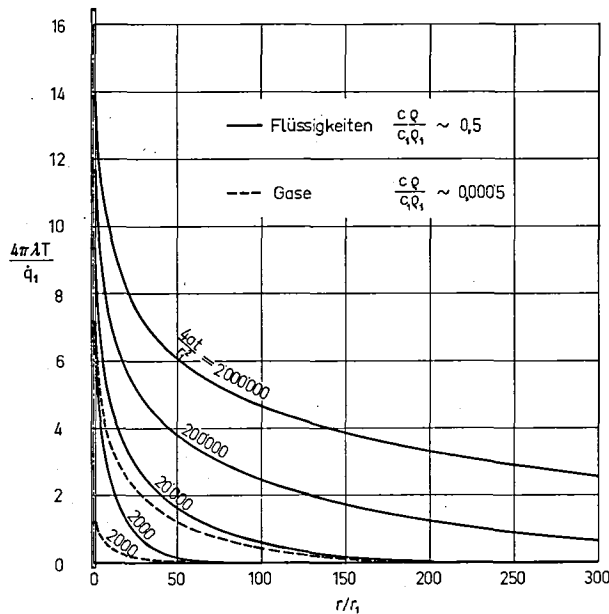


Abb. 2. Ausbreitung des zeitlich veränderlichen Temperaturfeldes in dimensionsloser Darstellung

Für $\frac{4at}{r_1^2} \geq 200\,000$ ergeben sich für Gase und Flüssigkeiten praktisch dieselben Kurven.

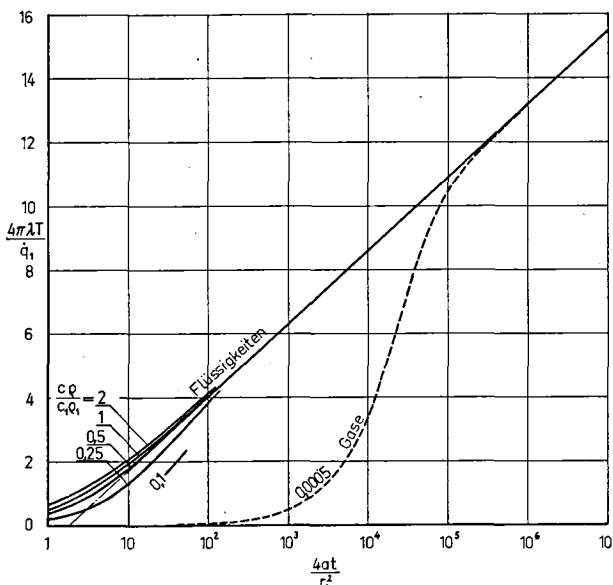


Abb. 3. Anstieg der dimensionslosen Temperatur in Funktion des Logarithmus der dimensionslosen Zeit an der Stelle $r = r_1$

man nach Carslaw und Jaeger [26, § 13.8 II] durch Lösen der Fourierschen Differentialgleichung der Wärmeleitung mit Hilfe der Laplace-Transformation unter den in § 2.1 angegebenen Grenzbedingungen. Die spezielle Behandlung des Problems zur Berechnung auf der elektronischen Rechenmaschine wurde von M. Engeli [27] vorgenommen. Eine numerische Auswertung ist in *Abbildung 2* und *Abbildung 3* dargestellt.

In den früheren Arbeiten über instationäre Verfahren der Wärmeleitfähigkeitsmessung wurde die Fouriersche Differentialgleichung unter vereinfachenden Grenzbedingungen gelöst; dadurch konnten einfach auszuwertende Beziehungen sowie Näherungslösungen angegeben werden ([3], [4], [5], [11], [12], [26, § 13.7 II, § 13.5 III], [28] bis [33]). Ein Vergleich der verschiedenen Berechnungsmethoden findet sich in [34].

Es lässt sich nun zeigen (z. B. [3], [26, § 13.6, § 13.7 IV]), dass alle die verschiedenen Gleichungen für den Temperaturanstieg an der Stelle $r = r_1$ für grosse Werte $4at/r_1^2$, das heisst für grosse Zeiten oder kleine Radien, in die Form übergehen:

$$T(t) = \frac{\dot{q}_1}{4\pi\lambda} \left[\ln \left(\frac{4at}{r_1^2} \right) - 0,5772 \right], \quad (1)$$

oder dimensionslos geschrieben

$$\frac{4\pi\lambda T}{\dot{q}_1} = \ln \left(\frac{4at}{r_1^2} \right) - 0,5772. \quad (2)$$

Dabei bezeichnet $\dot{q}_1 = \dot{v}_1 \pi r_1^2$ die pro Zeiteinheit und pro Längeneinheit der Wärmequelle entwickelte Wärmemenge, und die Grösse 0,5772 ist die Eulersche Konstante γ .

In *Abbildung 3* stellt diese Gleichung somit die Asymptote dar, an die sich alle übrigen Kurven annähern. Dies ist das logarithmische Gesetz, welches schon Stålhane und Pyk [1] experimentell gefunden haben.

Für jedes Medium mit den thermischen Grössen a , c , ρ und für jeden Durchmesser $2r_1$ der Wärmequelle gibt es eine solche Zeit t_a , genannt Anlaufzeit, dass für alle Zeiten $t > t_a$ die Abweichungen vom logarithmischen Gesetz kleiner als z. B. 0,5% sind.

Bei den bisher bekannten instationären Verfahren wird der Temperaturanstieg der Wärmequelle in den verschiedenen Medien als Funktion der Zeit gemessen und anschliessend in einen logarithmischen Zeitmasstab umgezeichnet. Dann ergeben sich für den Gültigkeitsbereich der Näherungsgleichung (1) die in *Abbildung 4* dargestellten Geraden. Schreibt man Gleichung (1) in der Form

$$T = \frac{\dot{q}_1}{4\pi\lambda} \ln \left(\frac{4\lambda}{r_1^2 c\rho} \right) + \frac{\dot{q}_1}{4\pi\lambda} \ln t - 0,5772 \frac{\dot{q}_1}{4\pi\lambda}, \quad (3)$$

so erkennt man, dass die Steigung der Geraden

$$\frac{\partial T}{\partial \ln t} = \frac{\dot{q}_1}{4\pi\lambda} = \frac{T_w - T_a}{\ln t_w - \ln t_a} \quad (4)$$

nur eine Funktion von λ und \dot{q}_1 ist, während die Wärmekapazität $c\rho$ zusammen mit λ und r_1 als additive Konstante eingeht. Die Wärmeleitfähigkeit errechnet sich nach

$$\lambda = \frac{\dot{q}_1}{4\pi} \frac{\ln t_\omega - \ln t_a}{T_\omega - T_a} \quad (5)$$

aus den zu zwei verschiedenen Zeiten t_ω und t_a gemessenen Temperaturen T_ω und T_a sowie der entwickelten Wärmemenge \dot{q}_1 . Der Radius r_1 der Wärmequelle fällt dabei ganz aus der Rechnung.

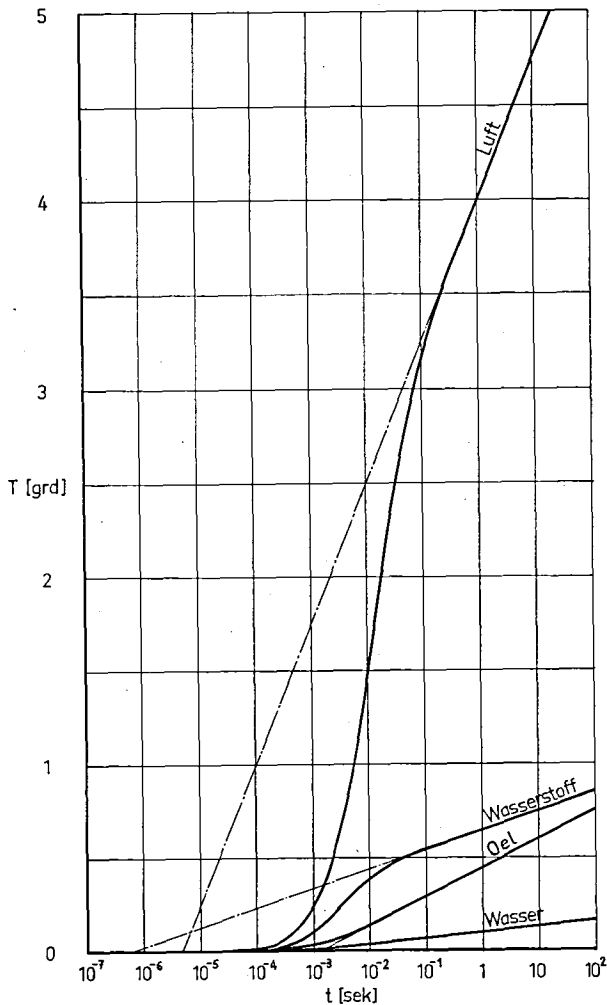


Abb. 4. Temperaturanstieg der Wärmequelle in Funktion des Logarithmus der Zeit bei verschiedenen Medien. $r_1 = 15 \cdot 10^{-6}$ m, $\dot{q}_1 = 0,1$ W/m

Diese einfache Abhängigkeit ist eine Eigenheit, die zufällig beim zweidimensionalen Problem der Zylinderanordnung auftritt. Darauf haben schon Eucken und Englert [3] hingewiesen. Es wird nämlich beim eindimensionalen Wärmestrom (vgl. dazu Carslaw und Jaeger [26, § 2.9], Clarke und Kingston [35], Hsu und Elser [36], Krischer und Esdorn [37])

$$T(t) \sim \frac{1}{a^{1/2} c \rho} f(t) = \frac{1}{\sqrt{\lambda c \rho}} f(t), \quad (6)$$

beim zweidimensionalen Wärmestrom

$$T(t) \sim \frac{1}{a c \rho} f(t) = \frac{1}{\lambda} f(t) \quad (7)$$

und beim dreidimensionalen Wärmestrom (vgl. dazu Carslaw und Jaeger [26, § 13.9])

$$T(t) \sim \frac{1}{a^{3/2} c \rho} f(t) = \frac{1}{\lambda \sqrt{a}} f(t). \quad (8)$$

2.3 Relativmethode

Das Umzeichnen eines in Funktion der Zeit gemessenen Temperaturverlaufs in einen log-Zeitmasstab kann vermieden werden, wenn man den Temperaturanstieg unmittelbar in Funktion des Logarithmus der Zeit registriert. Nach einem Vorschlag von P. Grassmann [38] wird dabei die logarithmische Zeitskala durch die Erwärmung einer zweiten Wärmequelle erzeugt, die sich in einem Vergleichsmedium von bekannter Wärmeleitfähigkeit befindet. Diese Vorrichtung sei im folgenden log-Schaltelement genannt. Durch entsprechende Wahl des Radius r_1 der Wärmequelle sowie durch Wahl eines günstigen Verhältnisses $c_1 \rho_1 / c \rho$ der Wärmekapazität von Wärmequelle und Vergleichsmedium kann die Anlaufzeit für z. B. 0,5% Genauigkeit der log-Zeitskala ganz beliebig vorgegeben werden. Als Wärmequelle im unbekanntem Medium und im log-Schaltelement dient ein dünner Draht, in welchem durch Anlegen einer elektrischen Spannung Joulesche Wärme erzeugt wird.

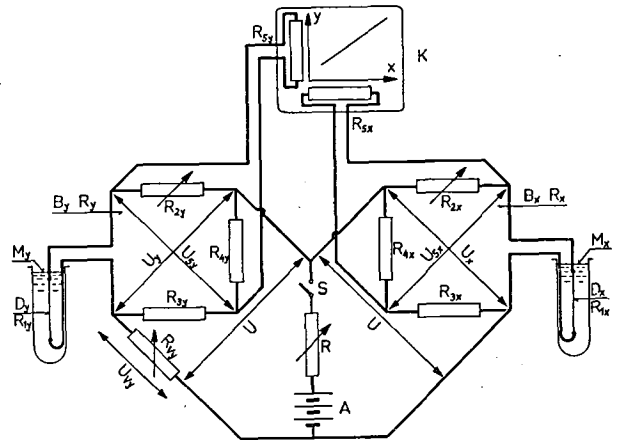


Abb. 5. Vereinfachtes elektrisches Schalterschema

Abbildung 5 zeigt ein vereinfachtes elektrisches Schalterschema der Apparatur. Der Draht D_x im log-Schaltelement der Wärmeleitfähigkeit λ_x und der Draht D_y im unbekanntem Medium der Wärmeleitfähigkeit λ_y sind in je einen Zweig der beiden Wheatstoneschen Brücken B_x und B_y geschaltet. Durch Schliessen des Schalters S im Zeitpunkt $t = 0$ werden an den Brücken die Spannungen U_x und U_y angelegt und in den Drähten Joulesche Wärme entwickelt. Dadurch ändern sich die Temperaturen und damit die elektrischen Widerstände R_{1x} und R_{1y} der beiden Drähte nach der Anlaufzeit linear mit dem Logarithmus der Zeit. In den Brückendiagonalen entstehen die ebenfalls mit dem Logarithmus der Zeit linear veränderlichen Ausgleichspannungen

$$U_{5y} \sim U_y \frac{\Delta R_{1y}}{R_{1y}} \sim U_y \Delta T_y \sim U_y \frac{\dot{q}_y}{\lambda_y} (\ln t + C_y) \quad (9)$$

und

$$U_{5x} \sim U_x \frac{\Delta R_{1x}}{R_{1x}} \sim U_x \Delta T_x \sim U_x \frac{\dot{q}_x}{\lambda_x} (\ln t + C_x). \quad (9a)$$

Durch ein Koordinaten-Registriergerät K werden diese Spannungen in der Form

$$U_{sy} = f(U_{sx}) \quad (10)$$

vom Zeitpunkt $t = 0$ an aufgezeichnet. Diese Funktion stellt nun für Zeiten grösser als die Anlaufzeit eine Gerade

$$U_{sy} = A \frac{\lambda_x}{\lambda_y} U_{sx} + C \quad (11)$$

dar mit der Steigung $A\lambda_x/\lambda_y$ (Abbildung 6). Somit ist die Steigung der registrierten Geraden direkt ein Mass für das Verhältnis der beiden Wärmeleitfähigkeiten.

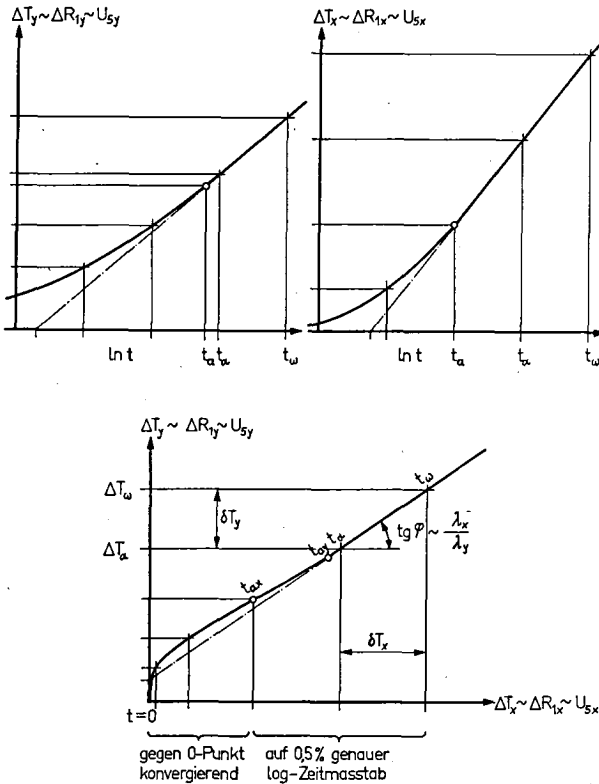


Abb. 6. Registrieren der Ausgleichspannungen
Oben: Prinzipieller Verlauf der Ausgleichspannungen U_{sy} und U_{sx} als Funktion des Logarithmus der Zeit
Unten: Prinzipieller Verlauf der Kurve $U_{sy} = f(U_{sx})$

Für den allgemeinen Fall, dass die Drähte und die Brückenwiderstände gegenseitig verschieden seien, ergibt die Rechnung [34] folgende Gleichung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda_y = \frac{\lambda_x e_y R_{1x} L_x \mu_y}{\text{tg } \varphi e_x R_{1y} L_y \mu_x} \left(\frac{R_y}{R_y + R_{1y}} \right)^3 \frac{(2R_5 + R_1 + R_4)_x R_{5y}}{(2R_5 + R_1 + R_4)_y R_{5x}} \quad (12)$$

Dabei bedeutet $\text{tg } \varphi$ die Steigung der registrierten Geraden, e die Spannungsempfindlichkeit des Registriergeräts, z. B. in [cm/mV], L die Länge des Drahtes, μ den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes des Drahtes [grd⁻¹], und R_y den Gesamtwiderstand der Brücke B_y . Vorausgesetzt ist ein Brückenübersetzungsverhältnis $\ddot{u} = R_1/R_2 = 1$.

Bei Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit λ_x im log-Schaltelement erhält man die Wärmeleitfähigkeit λ_y eines unbekanntes Mediums durch Messen der Steigung

der registrierten Geraden und die Berücksichtigung einer Anzahl Faktoren. Diese Faktoren sind wegen

$$R_1 = f(T) \quad (13)$$

und

$$\mu = f(T) \quad (13a)$$

selber eine Funktion der Bezugstemperatur T_o der Messung, jedoch für bestimmte Messtemperaturen T_{ox} und T_{oy} sowie für eine bestimmte Bauart der Messapparatur und das verwendete Paar von Heizdrähten fest vorgegeben. Sie können teils durch Rechnung ermittelt, teils durch Messung bestimmt werden, und in ihrer Gesamtheit bilden sie die apparative Konstante A .

Wird die Apparatur immer mit demselben log-Schaltelement betrieben, so lässt sich das Produkt $A\lambda_x$ als Apparatekonstante einführen.

Zum Zwecke einer einfachen praktischen Anwendung wird man mit Vorteil eine Messapparatur aufbauen, bei der einzelne von Gl. (12) zu 1 werden. Ausserdem soll die Möglichkeit bestehen, sämtliche Wärmeleitfähigkeiten von den schlecht leitenden Gasen bis zu den gut leitenden Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen T_{oy} mit nur einem log-Schaltelement zu messen, welches immer auf derselben Bezugstemperatur T_{ox} , z. B. Raumtemperatur, gehalten wird. Dann muss nämlich die Wärmeleitfähigkeit λ_x im log-Schaltelement nur bei dieser einen Temperatur genau bekannt sein. Ferner sollte in allen Fällen die Steigung der registrierten Geraden $\text{tg } \varphi \approx 1$ sein, da sie dann am genauesten ausgemessen werden kann und auch die Schreibflächen der Registriergeräte voll ausgenutzt werden. Im Hinblick auf das Einsetzen der freien Konvektion zufolge Temperaturunterschieden im Medium sowie im Hinblick auf die Änderung der thermischen Konstanten mit der Temperatur dürfen nur kleine Temperaturerhöhungen der Grössenordnung 2 grad am Draht zugelassen werden.

Alle diese Forderungen können durch Anwendung der folgenden Schaltungen eingehalten werden.

2.4 Die verschiedenen Schaltungen

Schaltung A: – Beide Drähte von gleichen Abmessungen und aus gleichem Material,
– Gleiche Spannung an beiden Brücken,
– Verschiedene Empfindlichkeit auf den Achsen des Registriergeräts.

Damit die Steigung $\text{tg } \varphi \approx 1$ wird, muss man die Empfindlichkeiten e_y und e_x auf den Achsen des Registriergeräts so wählen, dass (vgl. [34])

$$\frac{e_y}{e_x} \approx \frac{\lambda_y T_{oy}^2}{\lambda_x T_{ox}^2} \quad (14)$$

Die Temperaturerhöhung am Draht des unbekanntes Mediums wird dann im Vergleich zur Temperaturerhöhung des log-Schaltelements (vgl. [34])

$$\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x} \approx \frac{\lambda_x T_{ox}}{\lambda_y T_{oy}} \quad (15)$$

Die Abschätzungen (14) und (15) gelten im Temperaturbereich, wo näherungsweise R proportional T [°K] ge-

setzt werden darf. Diese Proportionalität ist beispielsweise für Platin zwischen -150 und $+700$ °C auf 10% genau erfüllt.

Wegen des Einsetzens der freien Konvektion müssen ΔT_y und ΔT_x vergleichsweise klein sein. Während man im log-Schaltelement ein zähes Medium einbringen kann, hat man dagegen oft wenig zähe Medien zu messen. Dementsprechend sollte $\Delta T_y < \Delta T_x$ sein. Schaltung A eignet sich somit nur zur Messung von Medien bei solchen Temperaturen, wo $\lambda_y T_{oy}$ grösser wird als $\lambda_x T_{ox}$ des log-Schaltelements.

- Schaltung B:*
- Beide Drähte von gleichen Abmessungen und aus gleichem Material,
 - Verschiedene Spannungen an den Brücken,
 - Gleiche Empfindlichkeit auf den Achsen des Registriergeräts.

Für $\text{tg } \varphi \approx 1$ müssen die Spannungen U_y und U_x an den Brücken so eingestellt werden, dass (vgl. [34])

$$\frac{U_y}{U_x} \approx \sqrt[3]{\frac{\lambda_y T_{oy}^2}{\lambda_x T_{ox}^2}} \quad (16)$$

Dann werden die Temperaturerhöhungen (vgl. [34])

$$\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x} \approx \sqrt[3]{\frac{\lambda_x T_{oy}}{\lambda_y T_{ox}}} \quad (17)$$

- Schaltung C:*
- Drähte gleicher Länge, jedoch verschiedener Durchmesser,
 - Gleiche Spannung an beiden Brücken,
 - Gleiche Empfindlichkeit auf den Achsen des Registriergeräts.

Für $\text{tg } \varphi \approx 1$ muss man die Drähte so wählen, dass (vgl. [34])

$$\frac{r_{1y}}{r_{1x}} \approx \frac{T_{oy}}{T_{ox}} \sqrt{\frac{\lambda_y}{\lambda_x}} \quad (18)$$

Dann werden die Temperaturerhöhungen (vgl. [34])

$$\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x} \approx \frac{T_{oy}}{T_{ox}} \quad (19)$$

Für spezielle Anwendungen sind noch weitere Vereinfachungen denkbar. Benützt man das Messverfahren in einem Temperaturbereich, in welchem ein bestimmtes log-Schaltelement seinen Aggregatzustand nicht ändert, so kann man das log-Schaltelement jeweils auf derselben Temperatur halten wie das zu messende Medium. Das kann etwa so verwirklicht werden, dass log-Schaltelement und Draht D_y zusammen einen Messkopf bilden, der in das zu messende Medium getaucht wird. Damit wird der apparative Aufwand sowie die Handhabung einfacher. Jedoch muss dann die Wärmeleitfähigkeit des log-Schaltelements im ganzen gewünschten Temperaturbereich als Funktion der Temperatur bekannt sein.

In der Wahl der verschiedenen Grössen, wie Drahtwiderstand, Brückenspannung, Messzeit, Empfindlichkeit des Registriergeräts und Temperaturerhöhung ist

man in verschiedener Hinsicht nach oben und unten eingeschränkt. Man erkennt das etwa, wenn man Gleichung (1) und (9) in der Form schreibt

$$\Delta T \sim \frac{U^2}{\lambda R_1 L} \ln \left(\frac{at}{r_1^2} \right) \sim \frac{U^2}{\lambda T_o L} \ln \left(\frac{at}{r_1^2} \right) \quad (20)$$

und

$$U_5 \sim U \frac{\Delta R_1}{R_1} \sim U \frac{\Delta T}{R_1} \sim \frac{U^3}{\lambda R_1^2 L} \ln \left(\frac{at}{r_1^2} \right) \sim \frac{U^3}{\lambda T_o^2 L} \ln \left(\frac{at}{r_1^2} \right) \quad (21)$$

Grosse Temperaturerhöhungen geben zwar grosse Ausgleichspannungen nach Gleichung (21), haben jedoch ein rasches Einsetzen der freien Konvektion zur Folge. Dicke Drähte ergeben grosse Anlaufzeiten nach Gleichung (1); dies bedingt aber lange Messzeiten, was selbst bei kleinen Temperaturerhöhungen zum Einsetzen der freien Konvektion führt. Damit für kleine Temperaturerhöhungen und Messzeiten vor Konvektionsbeginn auch genügend grosse Ausgleichspannungen entstehen, die mit Geräten üblicher Empfindlichkeit registriert werden können, muss man zu dünnen und langen Drähten greifen, das heisst zu hohen Widerständen R_1 und dementsprechend hohen Spannungen U . Bei dünnen Drähten sind dann auch die Anlaufzeiten wiederum sehr klein. Hier ist man einzig durch Herstellmöglichkeit und Festigkeit der Drähte eingeschränkt.

Die durch Gleichung (20) und (21) gegebenen Verhältnisse sind in *Abbildung 7* als Nomogramm der Grössen ΔT , T_o , U , U_5 , λ , $2r_1$, L und t_w dargestellt. Sind einzelne dieser Grössen vorgegeben, so können andere noch frei gewählt und die übrigen danach bestimmt werden. Auf Grund obiger Überlegungen gelangt man grössenordnungsmässig zu den in *Tabelle 1* angeführten Daten für Drähte aus Platin.

Tabelle 1:

	Flüssigkeit	Gas
Drahtdurchmesser	20 bis 50 μ	10 μ
Messzeit t_w	10 sek	1 sek
ΔT für t_w	2 grad	2 grad
Brückenspannung	2,5 V	2,5 V
Ausgleichspannung	5 mV	5 mV
Registriergerät	elektronischer Schreiber	Kathodenstrahl-Oszillograph

2.5 Absolutmethode

Auch ohne die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit im log-Schaltelement kann ein unbekanntes Medium nach der Absolutmethode gemessen werden. Die elektrische Schaltung bleibt dabei gleich wie bei der Relativmethode. Jedoch müssen nun durch Eichung und Rechnung Grössen gefunden werden, um die Empfindlichkeit der Achsen des Registriergeräts in andern Dimensionen anzugeben. Für die Eichung beziehungsweise Rechnung wählt man

zweckmässigerweise Drähte gleicher Abmessungen und aus gleichem Material, gleiche Bezugstemperatur T_0 und gleiche Spannungsempfindlichkeit des Registriergeräts.

Auf der x -Achse sind diejenigen Positionen X_a und X_w zu bestimmen, an denen sich der Schreibstift des Registriergeräts zu den Zeiten t_a und t_w befindet, wenn am Draht D_x des log-Schaltelements die Spannung U_{1x} liegt und dadurch die Wärmemenge q_x entwickelt wird. Als absolute Empfindlichkeit definiert man den Ausdruck

$$e_x^* = \frac{X_w - X_a}{U_{1x} q_x (\ln t_w - \ln t_a)}, \text{ z. B. } \left[\frac{\text{cm}}{\text{mV} \cdot \frac{\text{W}}{\text{m}}} \right]. \quad (22)$$

Die Zeiten t_a und t_w können beispielsweise mit zwei elektronischen Uhren gemessen werden, welche zur Zeit $t = 0$ ausgelöst und durch den Schreibstift an den Stellen

X_a und X_w über elektrische Kontakte gestoppt werden. Auch mit Hilfe eines elektronischen Zeitmarkengebers kann der Ausdruck $X_w - X_a / (\ln t_w - \ln t_a)$ auf dem Registriergerät bestimmt werden.

Auf der y -Achse muss die Strecke ΔY gefunden werden, die einer bestimmten Temperaturerhöhung ΔT entspricht, wenn die Spannung U_{1y} am Draht D_y liegt. Man schaltet zu diesem Zwecke anstelle des Drahtes in die Brücke B_y einen Präzisionswiderstand R'_{1y} derselben Grösse wie R_{1y} und bestimmt den Schreiberausschlag ΔY , der einer bestimmten Widerstandsänderung $\Delta R'_{1y}$ entspricht, wenn die Spannung U_y an der Brücke und damit die Spannung $U_{1y} = U_y/2$ am Draht liegt. Bei bekanntem Temperaturkoeffizienten μ_y des Drahtwiderstandes für die Bezugstemperatur T_{0y} findet man durch Rechnung die zugehörige Temperaturerhöhung

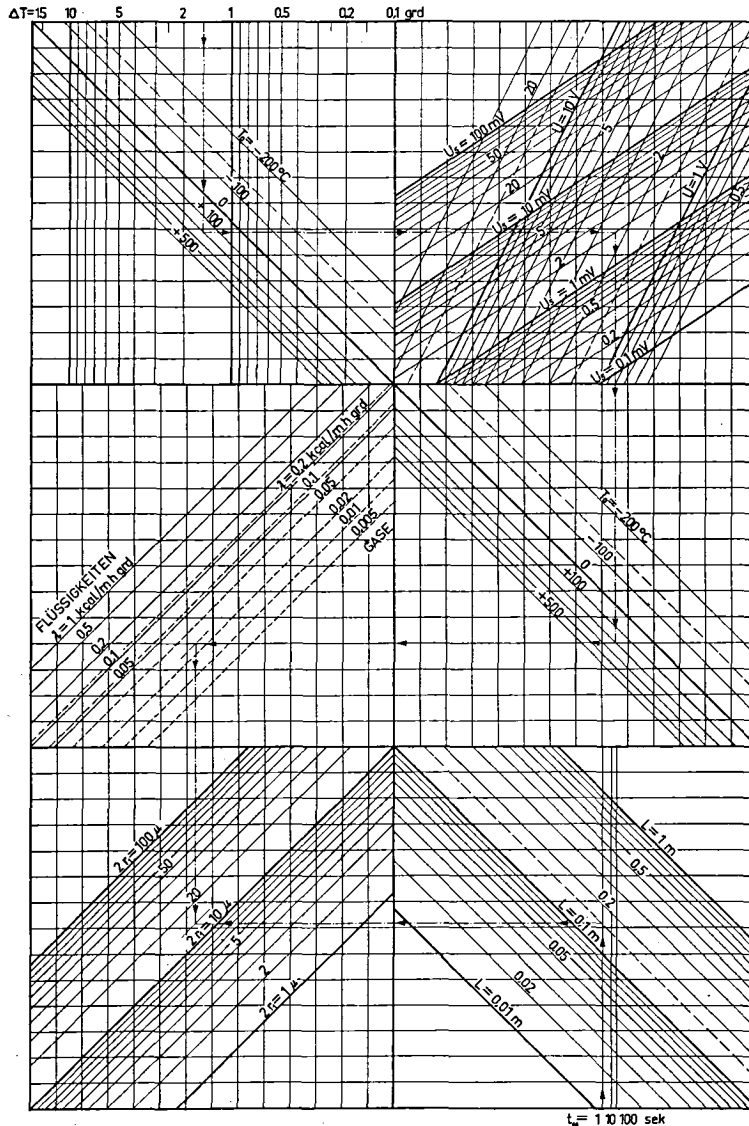


Abb. 7. Nomogramm zur Abschätzung der Grössen ΔT , U , U_s , $2r_1$ und L nach den Näherungsgleichungen (20) und (21). Gilt innerhalb der angegebenen Bereiche auf 10% genau, für Drähte aus Platin mit $\mu = 0,00392 \text{ grad}^{-1}$ bei 0°C und ein Brücken-Übersetzungsverhältnis $\bar{u} = 1$

Ablesebeispiel: Bei der Messung von Luft bei 200°C ($\lambda \approx 0,03 \text{ kcal/m h grad}$) soll nach 1 sek die Temperaturerhöhung höchstens 1,5 grad betragen. Zum Registrieren benötigt man 2 mV Ausgleichsspannung. Man findet die Brückenspannung $U = 2,3 \text{ V}$ und die Abmessungen des Drahtes, z. B. 15μ Durchmesser bei 15 cm Länge

$$\Delta T_y = \frac{\Delta R'_{1y}}{\mu_y R'_{1y}}. \quad (23)$$

Die absolute Empfindlichkeit wird somit

$$e_y^* = \frac{\Delta Y}{U_{1y} \Delta T} = \frac{Y_\omega - Y_\alpha}{U_{1y}(T_\omega - T_\alpha)}, \text{ z. B. } \left[\frac{\text{cm}}{\text{mV} \cdot \text{grad}} \right]. \quad (24)$$

Löst man Gleichung (22) und (24) nach $(\ln t_\omega - \ln t_\alpha)$ und $(T_\omega - T_\alpha)$ auf und setzt die Ausdrücke in die Gleichung zur Absolutbestimmung der Wärmeleitfähigkeit (5) ein, so erhält man

$$\lambda_y = \frac{q_y X_\omega - X_\alpha U_{1y} e_y^*}{4\pi U_{1x} q_x e_x^* Y_\omega - Y_\alpha} = \frac{1}{4\pi} \frac{e_y^*}{e_x^*} \frac{1}{\text{tg} \varphi} \frac{U_y^3}{U_x^3}. \quad (25)$$

Auch nach der Absolutmethode erhält man die Wärmeleitfähigkeit einfach durch Messen der Steigung $\text{tg} \varphi$ der registrierten Geraden und Berücksichtigung einiger Faktoren. Die Konstante $e_y^*/4\pi e_x^*$ ist nichts anderes als die Wärmeleitfähigkeit des log-Schaltelements, die durch die Eichung einmal absolut bestimmt wurde. Sollen Messungen bei anderen Temperaturen T_{0y} oder mit verschiedenen Drähten oder bei verschiedener Spannungsempfindlichkeit der Achsen des Registriergeräts ausgeführt werden, so sind wie bei der Relativmethode zusätzlich noch die Faktoren

$$\frac{e_y}{e_x}, \frac{R_{1x} L_x}{R_{1y} L_y}, \frac{\mu_y}{\mu_x}, \frac{(2R_5 + R_1 + R_4)_x}{(2R_5 + R_1 + R_4)_y} \frac{R_{5y}}{R_{5x}}$$

zu berücksichtigen.

Der Vorteil dieser Absolutmethode gegenüber den früheren Verfahren zur Absolutmessung (vgl. [3] bis [25]) liegt darin, dass nur einmal bei der Eichung elektrische Größen zu messen sind. Bei der eigentlichen Messung muss dann weder Spannung noch Strom gemessen werden. Dies ist bei Medien mit rasch einsetzender Konvektion und den damit verbundenen kurzen Messzeiten vorteilhaft.

2.6 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit a kann durch Auflösen von Gl. (2) berechnet werden nach

$$\ln a = \frac{4\pi \lambda T}{q_1} - \ln \frac{4t}{r_1^2} + 0,5772, \quad (26)$$

wenn λ , r_1^2 sowie die Temperatur T zur Zeit t bei einer erzeugten Wärmemenge q_1 bekannt sind. Dies setzt voraus, dass λ nach der Absolutmethode Gl. (25) bestimmt wurde und der Durchmesser $2r_1$ des Drahtes genau gemessen werden kann.

Diese Möglichkeit der Temperaturleitfähigkeitsbestimmung wurde schon verschiedentlich aufgezeigt, z. B. von Weishaupt [4], Skeib [7], de Vries und Peck [23], Clarke und Kingston [35]. Es ist aber zu beachten, dass die zu bestimmende Grösse a als Argument eines natürlichen Logarithmus auftritt; daher können kleine Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Ausdrucks rechts von Gl. (26) schon ganz beträchtliche Fehler für a ergeben.

3. Aufbau der Messapparatur

3.1 Elektrische Schaltung

Abbildung 8 zeigt das vollständige elektrische Schema der Apparatur. B_x und B_y sind die beiden Wheatstoneschen Brücken, bestehend aus den Widerständen R_1, R_2, R_3 und R_4 . Durch die doppelpoligen Umschalter S_1 können anstelle der Drahtwiderstände die Präzisionswiderstände R'_{1x} und R'_{1y} in die betreffenden Brückenarme geschaltet werden. Diese Widerstände dienen zum Eichen bei Messungen nach der Absolutmethode und bei Messung der Temperaturleitzahl. Die Ausgleichspannungen der Brücken können über die doppelpoligen Umschalter S_5 wahlweise auf das Galvanometer G oder auf die x - und y -Achse des Koordinaten-Registriergeräts K geschaltet werden. Die Speisung der Brücken erfolgt von der Stromquelle A über die Schalter S und S_A sowie über die Regulierwiderstände R_A, R_H und R_{Vy} . Als Gleichspannungsquelle dient eine 6-Volt-Batterie.

Durch den Widerstand R_{Vy} kann ein gewünschtes Verhältnis der beiden Brückenspannungen

$$\frac{U_y}{U_x} = \frac{R_y}{R_y + R_{Vy}} \quad (27)$$

eingestellt werden. Dieses Verhältnis geht mit der dritten Potenz in die Bestimmungsgleichung der Wärmeleitfähigkeit (12) ein. Daher wird als Vorschaltwiderstand ein gleicher Präzisions-Dekadenwiderstand wie die Brückenspannungen gewählt.

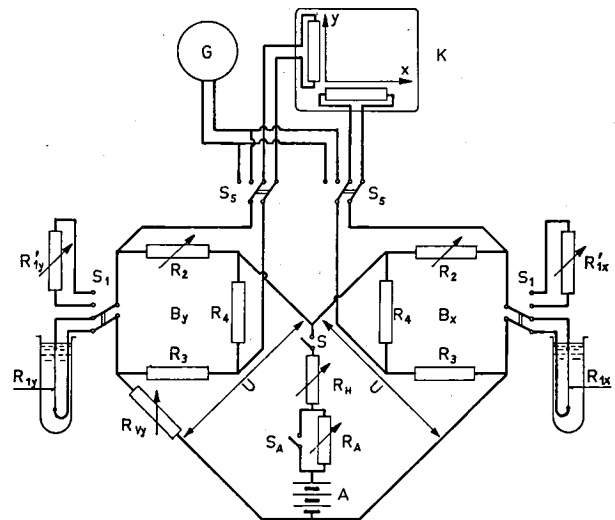


Abb. 8. Vollständiges elektrisches Schaltschema der Apparatur

Durch die einfachen Drehwiderstände R_H und R_A wird die Spannung U reguliert. Bei geschlossenem Schalter S_A liegt nur der niedere Widerstand R_H in Serie zur Stromquelle. Damit wird die Heizspannung in der Grösse von einigen Volt eingestellt. Bei geöffnetem Schalter S_A befindet sich der hohe Widerstand R_A zusätzlich in Serie und gestattet, eine rund dreissigmal kleinere Spannung zum Abgleichen der Brücken einzustellen. Durch diese Anordnung kann Abgleichen und anschliessendes Heizen

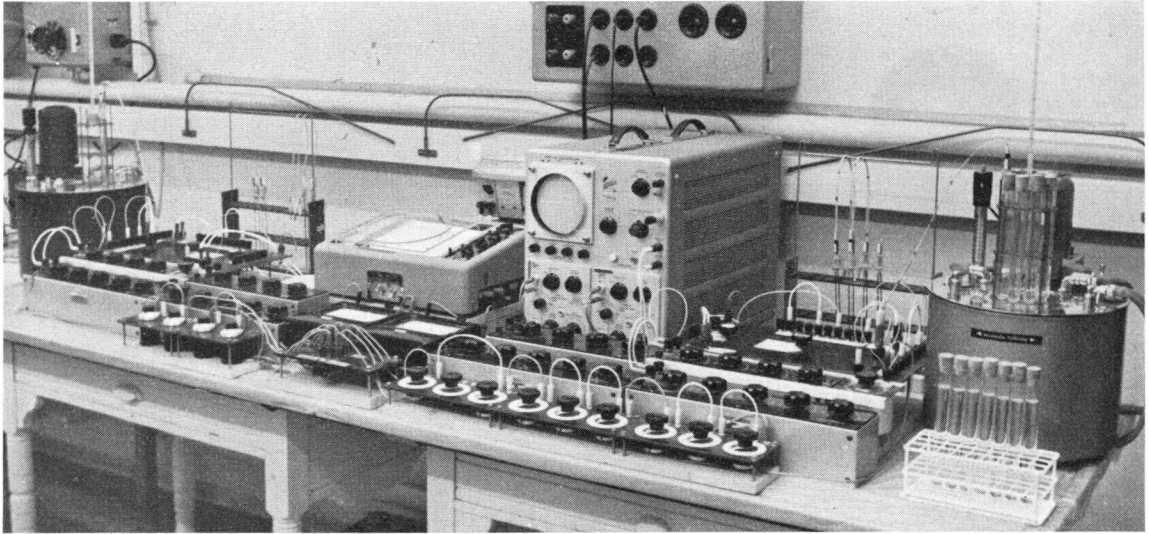


Abb. 9. Ansicht der Versuchsanordnung

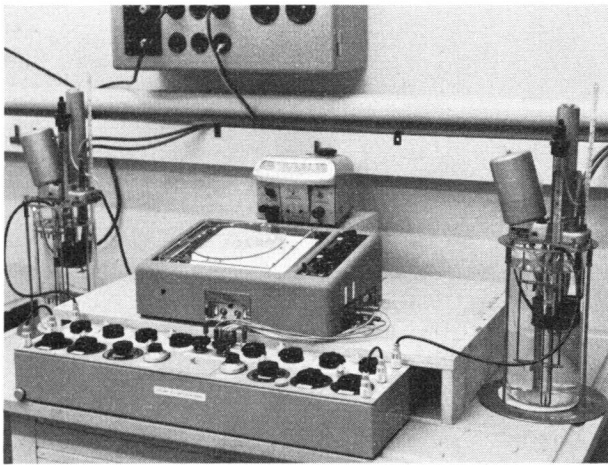


Abb. 10. Zur praktischen Verwendung vereinfachtes Messgerät

nur durch Umlegen von Schaltern vorgenommen werden, wenn die Widerstände R_A und R_H vorher entsprechend eingestellt worden sind.

Abbildung 9 gibt eine Ansicht der Versuchsanordnung während der Entwicklung des Messverfahrens und Abbildung 10 zeigt das für die praktische Verwendung vereinfachte Messgerät.

3.2 Brückenschaltung

Die Wheatstoneschen Brücken sind aus Präzisions-Dekadenwiderständen aufgebaut. Damit können symmetrische Brücken von 1 bis 1000 Ohm gebildet und selbst bei niederohmigen Brücken noch bis auf 0,001 Ohm genau abgeglichen werden.

3.3 Galvanometer

Das Lichtmarken-Galvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von $0,0876 \mu\text{A}/\text{mm}$ und einem Innenwiderstand von 23 Ohm besitzt eine Spannungsempfindlich-

keit von 2 bis $10 \mu\text{V}/\text{mm}$ je nach dem Widerstand der Brücke, die als äußerer Widerstand im Stromkreis des Galvanometers liegt. Beim Abgleichen der Brücken unter dreissigmal kleinerer Spannung als der Heizspannung beträgt die Temperaturerhöhung beziehungsweise die Widerstandsänderung des Drahtes nur ein Tausendstel der entsprechenden Werte bei der Messung und kann vernachlässigt werden. Die Empfindlichkeit des Galvano-

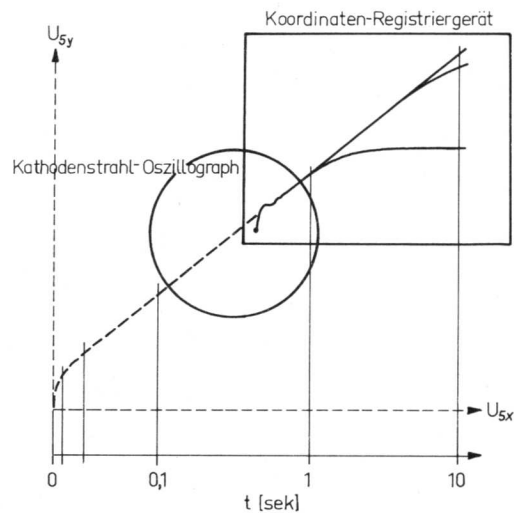
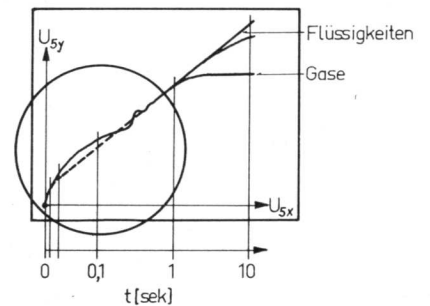


Abb. 11. Registrieren ohne und mit Nullpunktverschiebung

meters genügt, um mit der kleinen Spannung den Drahtwiderstand auf weniger als $\pm 0,01\%$ genau abzugleichen.

3.4 Registriergerät

Als Registriergerät für kleine Gleichspannungen wird ein elektronischer Koordinatenschreiber verwendet. Das Gerät arbeitet auf beiden Achsen nach dem Prinzip der automatisch abgleichenden Kompensation und besitzt eine höchste Spannungsempfindlichkeit von 5 cm/mV. Der Eingangswiderstand beträgt für diesen Bereich 725 Ohm. Der mechanisch angetriebene Schreibstift benötigt etwa eine halbe Sekunde, um die ganze Länge der Achsen zu durchlaufen. Die Schreibgenauigkeit beträgt $\pm 0,25\%$, bezogen auf die ganze Registrierbreite.

Nach *Abbildung 11* (oben) sieht man, dass zufolge des logarithmischen Gesetzes die Temperatur und damit die Spannungen bei kleinen Zeiten sehr rasch ansteigen. Dabei vermag der Schreibstift erst ab etwa 0,5 sek nach dem Einschalten dem Spannungsanstieg stetig zu folgen, wenn dieser dem Logarithmus entsprechend langsamer erfolgt. Für kleinere Zeiten schreibt das Gerät einen Kurvenzug, der den Einschwingvorgang darstellt. Zum Ausmessen der Steigung $\operatorname{tg} \varphi$ verbleibt dann nur noch das Geradenstück von $t = 0,5$ bis ungefähr $t = 10$ sek. Bei Medien, wo Konvektion schon vor Ablauf von 10 sek einsetzt und damit die Gerade abbiegt (vgl. § 4.6), ist das Geradenstück zum genauen Ausmessen der Steigung meist zu kurz. Es besteht nun die Möglichkeit, die Spannungsnullpunkte der Achsen neben der Schreibfläche zu wählen (*Abbildung 11* unten) und eine etwas grössere Heizleistung aufzubringen. Dadurch wird das Geradenstück verlängert und die langen Einschwingkurven sind teilweise unterdrückt.

Medien geringer Viskosität, insbesondere Gase, zeigen schon nach Zeiten der Grössenordnung 1 sek stark einsetzende Konvektion. Hier muss ein hochempfindlicher Kathodenstrahloszillograph verwendet werden, damit im Zeitintervall zwischen Anlaufzeit und Konvektionsbeginn eine genügend lange Gerade auf dem Bildschirm erscheint. Vorteilhaft ist ein Nachleuchtschirm mit etwa 10 sek Nachleuchtzeit, damit das Winkelmessgerät (vgl. § 3.5) entsprechend der nachleuchtenden Geraden eingestellt werden kann. Die Steigung wird dann anschliessend abgelesen, und man vermeidet somit das umständliche Photographieren.

Anstelle des Koordinaten-Registriergeräts kann auch für Flüssigkeiten ein Kathodenstrahloszillograph verwendet werden. Dies hat den Vorteil ganz kurzer Messzeiten, jedoch den Nachteil der geringeren Genauigkeit, da sie bei einem guten Gerät nur etwa 2% beträgt.

3.5 Winkelmessgerät

Das Winkelmessgerät nach *Abbildung 12* besteht aus einer durchsichtigen runden Scheibe, die auf einer durchsichtigen Rechteckplatte drehbar gelagert ist. Quer über die runde Scheibe sind eine Anzahl paralleler Linien und am Rande eine Tangens-Skala graviert. Man dreht nach *Abbildung 12* die Scheibe, bis die Striche parallel zum

geraden Stück der registrierten Kurve liegen. An den festen Marken der Grundplatte wird auf der Tangens-Skala die Steigung abgelesen.

Für eine vorgegebene Apparatekonstante A und Wärmeleitfähigkeit λ_x im log-Schaltelement kann an der Skala des Winkelmessgeräts auch die Wärmeleitfähigkeit λ_y angeschrieben und somit unmittelbar abgelesen werden.

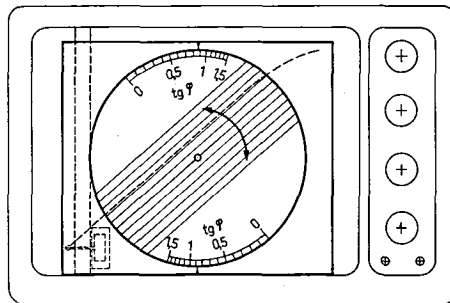


Abb. 12. Winkelmessgerät, aufgesetzt auf dem Koordinatenschreiber

3.6 Mess-Sonden

Der Aufbau der Mess-Sonden ist aus *Abbildung 13* ersichtlich. In einem Kopf K aus elektrisch nichtleitendem Material ist ein metallener Bügel B von Haarnadelform mit einem kurzen Stift S_B am untern Ende verschiebbar eingeführt. In eine Vertiefung des Kopfes ist eine Torsionsfeder F eingelassen, die am Ende ebenfalls einen geraden Stift S_F trägt. Zwischen den Spitzen der beiden Stifte ist der dünne Draht D eingelötet. Auf dem einen Schenkel des Bügels ist ein feines Gewinde geschnitten, auf welchem die kleine Mutter M läuft. Diese wird in der Nut des Kopfes geführt. Durch Drehen der Mutter kann der Bügel relativ zum Kopf längs verschoben werden und dadurch der dünne Draht leicht angespannt werden. Die Stromzuführung erfolgt durch Kabel über zwei kleine Kontaktstecker St oben am Kopf, von denen einer mit dem oberen Federende und der andere mit dem durchragenden Schenkel des Metallbügels verbunden ist. Bei der Handhabung der Sonde könnte die weiche Torsionsfeder zufolge der relativ schweren Masse des Stifts S_F leicht in Schwingungen geraten und dadurch den dünnen Draht zerreißen. Zur Dämpfung solcher Schwingungen wird der Stift durch die Bohrung eines im Kopf eingelassenen Halters H geführt.

Der leichten Herstellbarkeit wegen ist der Kopf mit den verschiedenen Bohrungen aus Plexiglas gefertigt. Der Bügel und die beiden Stifte sind aus reinem Eisen hergestellt und mit Glasflussemail überzogen. An den Spitzen der Stifte ist das Email weggeschliffen und der Heizdraht mit reinem Zinn an die Eisenflächen angelötet. Ausser dem dünnen Draht stehen somit keine elektrisch leitenden Teile in Kontakt mit einer zu messenden Flüssigkeit.

Die Torsionsfeder muss sehr weich sein und trotzdem einen genügend grossen elektrischen Leitungsquerschnitt aufweisen. Durch Verdrillen von dünnen Kupferlitzten können Federn mit Federkonstanten von 1 bis 4 g/mm gewunden werden.

Als Heizdrähte werden Drähte von 10 bis 50 μ Durchmesser und 15 cm Länge aus physikalisch reinem Platin verwendet. Der elektrische Widerstand der Stromleiter innerhalb der Sonde, das sind Bügel, Feder und Stift, ist in jedem Fall mehr als 1000mal kleiner als der Widerstand des Platindrahtes.

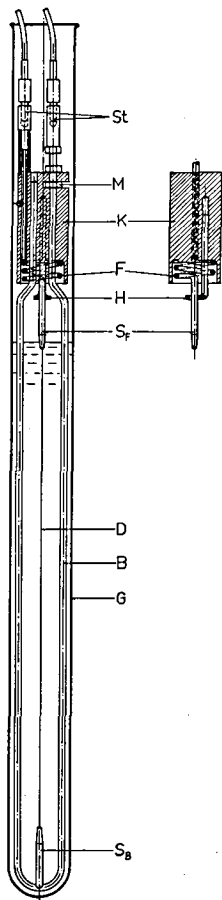


Abb. 13. Aufbau der Mess-Sonden

Mit dieser Ausführung sind Messungen ausser bei Raumtemperatur auch bei tiefen Temperaturen möglich, bei hohen Temperaturen jedoch nur etwa bis 100 °C. Um Messungen bis zu 1000 °C ausführen zu können, müsste etwa der Kopf aus hochtemperaturbeständiger Keramik angefertigt werden. Für Heizdraht, Bügel, Feder und Zuleitungen käme nur noch Platin oder Wolfram in Frage, wobei dann der Heizdraht an den Stiften zu verschweissen ist.

Für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Platin findet man in der Literatur genaue Werte, die man zur Berechnung der Apparatekonstanten benutzen kann. Im vorliegenden Verfahren wird jedoch bei den fertigen Sonden der Drahtwiderstand in Funktion der Temperatur gemessen, und zwar unter Verwendung derselben Brückenschaltung und Abgleichspannung wie für die Wärmeleitfähigkeitsmessung. Daraus lässt sich der Temperaturkoeffizient μ in Funktion der Temperatur berechnen.

3.7 Messgefässe

Die Messgefässe G (Abb. 13) für die zu messenden Flüssigkeiten sind einfache Reagensgläser von 16 mm innerem Durchmesser und 30 cm Höhe. In diese wird nach dem Einfüllen der Flüssigkeit die Mess-Sonde sorgfältig eingetaucht. Die Gefässe werden tief in das Bad eines Thermostaten von $\pm 0,02$ grad Temperaturkonstanz gehängt.

3.8 Log-Schaltelement

Als log-Schaltelement eignet sich am besten ein Medium mit hoher Wärmeleitfähigkeit, z. B. Wasser. Dies ist durch die Gleichungen (20) und (21) bedingt, was man am besten im Nomogramm erkennt. Wenn z. B. zufolge vorgegebener Empfindlichkeit des Registriergeräts eine Ausgleichspannung von 7 mV nach 10 sek erforderlich ist, so erreicht man diese Spannung für einen Draht von 30 μ und 15 cm Länge in Wasser bei nur 1,7 grad Erwärmung (Brückenspannung 4,6 V), während derselbe Draht in Öl sich um 2,6 grad erwärmt (Brückenspannung 2,9 V). Nachteilig ist jedoch, dass bei Wasser die Konvektion schon bedeutend früher einsetzt als bei den Flüssigkeiten grösserer Viskosität (vgl. Abb. 22). Die Konvektion im log-Schaltelement würde das Gesetz des logarithmischen Temperaturanstiegs ändern und damit die log-Zeitskala verfälschen (vgl. § 4.6).

Bei Verwendung eines festen Körpers, z. B. vergiessbares Kunstharz, ist die Konvektion sicher vermieden. Leider gelang es bisher noch nicht, ein solches in jeder Hinsicht befriedigendes log-Schaltelement herzustellen.

Für die vorliegenden Messungen wurde im log-Schaltelement ein sehr viskoses Araldit-Harz ohne Zugabe von Härter verwendet. In einem Reagensglas von 16 mm innerem Durchmesser war das Harz eingefüllt und eine gleiche Mess-Sonde, wie in § 3.6 beschrieben, darin eingetaucht. Innerhalb einer Versuchszeit von 2 Monaten konnte keine Änderung seiner Eigenschaften festgestellt werden. Die weiteren Daten sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2 Araldit-log-Schaltelement

Heizdraht aus Platin: Durchmesser	30 μ
Länge	150,4 mm
Bezugstemperatur T_0	$20 \pm 0,02$ °C
elektrischer Widerstand bei 20 °C	21,78 Ohm
Temperaturkoeffizient bei 20 °C	$0,003565 \text{ grad}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit (vgl. § 5.2)	$0,135 \text{ W/m grad}$
Anlaufzeit für 0,5% Genauigkeit	0,02 sek
Temperaturerhöhung am Draht für 7 mV nach 10 sek	2,6 grad
Zeit bis Konvektionsbeginn	≥ 10 sek

Die Anlaufzeit von 0,02 sek ist bedeutend kleiner als die Einstellzeit des Registriergeräts von 0,5 sek. Damit gilt im ganzen Bereich der Schreibfläche nach Abbildung 11 (unten) der logarithmische Masstab genauer als 0,5%.

3.9 Apparatekonstanten

Auf Grund einer Messung der Drahtwiderstände in Funktion der Temperatur und nach weiteren elektrischen Daten der Apparatur können die Apparatekonstanten nach Gl. (12) für alle verwendeten Sondenpaare und Schaltungen in Tabellenform berechnet werden [34]. Soweit die Apparatekonstanten bei den vorliegenden Messungen gebraucht werden, sind sie in *Abbildung 14, 15 und 16* in Funktion der Temperatur dargestellt.

4. Fehlereinflüsse

4.1 Brückenunsymmetrie

Bei der Ableitung von Gl. (12) wird ein Übersetzungsverhältnis der Brücken $\ddot{u} = 1$ vorausgesetzt (vgl. [34]). Sind die beiden Widerstände R_3 und R_4 auf denselben Zahlenwert eingestellt, so kann im ungünstigsten Fall das effektive Übersetzungsverhältnis $\ddot{u}_{eff} = 1 \pm 0,002$

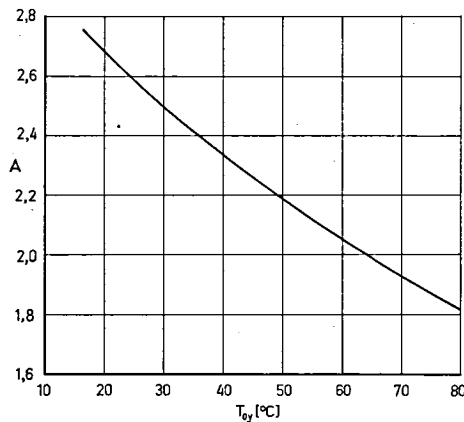


Abb. 14

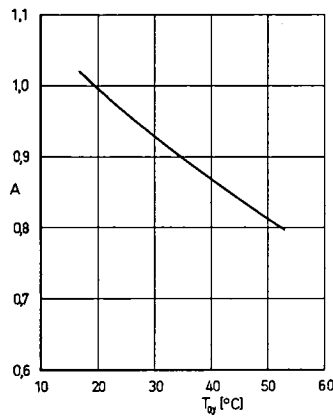


Abb. 15

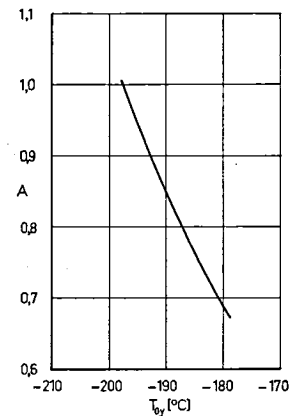


Abb. 16

Abb. 14. Apparatekonstante A in Funktion der Temperatur T_{oy} . Pt-Sonden $30\mu/50\mu$ (Sonden Nr. Pt 300/Pt 501). Bezugstemperatur des log-Schaltelements $T_{ox} = 20^\circ\text{C}$. Schaltung C: $R_{sy} = R_{sx} = 725 \Omega$, $e_y/e_x = 1$, $R_{vy} = 0$.

Abb. 15. Apparatekonstante A in Funktion der Temperatur T_{oy} . Pt-Sonden $30\mu/30\mu$ (Sonden Nr. Pt 300/Pt 301). Bezugstemperatur des log-Schaltelements $T_{ox} = 20^\circ\text{C}$. Schaltung C: $R_{sy} = R_{sx} = 725 \Omega$, $e_y/e_x = 1$, $R_{vy} = 0$.

Abb. 16. Apparatekonstante A in Funktion der Temperatur T_{oy} . Pt-Sonden $30\mu/15\mu$ (Sonden Nr. Pt 300/Pt 151). Bezugstemperatur des log-Schaltelements $T_{ox} = 20^\circ\text{C}$. Schaltung B und C kombiniert: $R_{sy} = R_{sx} = 725 \Omega$, $e_y/e_x = 1$, $R_{vy} = 15 \Omega$.

betragen, da die Eichgenauigkeit der Widerstandselemente $\pm 0,1\%$ beträgt. Die Rechnung zeigt, dass im ungünstigsten Fall

$$\frac{(\text{tg } \varphi)_{\ddot{u} = 1 \pm 0,002}}{(\text{tg } \varphi)_{\ddot{u} = 1,0}} = 1 \pm 0,004 \quad (28)$$

wird, das heisst die registrierte Steigung kann um $\pm 0,4\%$ von der idealen Steigung abweichen.

4.2 Änderung der Heizleistung

Gleichung (1) setzt eine konstante Wärmeentwicklung im Draht voraus. Der Draht ändert nun zufolge Erwärmung seinen elektrischen Widerstand R_1 , doch ändert in der Brückenschaltung dadurch auch die am Draht liegende

Spannung U_1 , wenn wie Brückenspannung U konstant bleibt (vgl. z.B. Pflüger [39]). Beispielsweise ergibt eine Widerstandsänderung $\Delta R_1 = +1\%$ eine Spannungsänderung $\Delta U_1 = +0,5012\%$ bis $+0,5025\%$ je nach Grösse des Widerstandes $R_1 = 0$ bis ∞ . Die Joulesche Wärme

$$\dot{q}_1 L = \frac{U_1^2}{R_1} \quad (29)$$

ändert somit nur um $0,0025\%$.

4.3 Änderung der thermischen Grössen

In Gl. (1) sind die thermischen Grössen λ und a als konstant vorausgesetzt. Bei der Erwärmung des Mediums ändern sich jedoch λ , c und ρ zufolge ihrer Temperaturabhängigkeit. Solange diese Grössen beim log-Schaltelement und dem zu messenden Medium sich etwa in gleichem Masse ändern, wird die Steigung der registrierten Geraden nicht merkbar beeinflusst. Es kann jedoch der Fall eintreten, dass die Wärmeleitfähigkeit des einen

Elementes ansteigt, während die des andern Mediums kleiner wird. Beispielsweise nimmt die Wärmeleitfähigkeit von Aethylalkohol bei 20°C um $0,15\%/ \text{grd}$ ab, während die Wärmeleitfähigkeit von Wasser um $0,25\%/ \text{grd}$ zunimmt. Hier muss man dafür sorgen, dass die Temperaturerhöhung an beiden Drähten ein bestimmtes Mass nicht übersteigt, damit der Fehler in der registrierten Steigung noch vernachlässigt werden kann.

4.4 Einfluss der endlichen Länge

Die theoretischen Grundlagen für die instationäre Wärmeleitfähigkeitsmessung verlangen einen vom Draht ausgehenden rein radialen Wärmefluss. Dies setzt jedoch

einen Draht von unendlicher Länge im unendlich ausgedehnten Medium voraus.

Beim Ende eines endlich langen Drahtes breitet sich die Wärme im umgebenden Medium nicht mehr rein radial aus, sondern sie wird für zunehmenden Abstand r immer stärker auch axial gegen die nicht beheizten Teile des Mediums hin abgeleitet. Im vorliegenden Verfahren wird dadurch der Temperaturanstieg an beiden Drähten gleichzeitig und etwa in gleichem Masse beeinflusst, so dass die Steigung der registrierten Geraden nicht merkbar ändert.

Im Draht selber wird auch Wärme gegen die Enden hin abgeleitet. Denn es darf angenommen werden, dass sich die Stromzuführungen zufolge ihres viel höheren elektrischen Leitungsquerschnitts nicht erwärmen. Der Temperaturverlauf längs eines endlichen Drahtes, dessen Enden auf konstanter Temperatur T_0 gehalten sind und in dem eine konstante Wärme \dot{q} erzeugt wird, ist schon verschiedentlich untersucht worden. Lösungen dazu unter verschiedenen Grenzbedingungen geben z.B. Prins [45], Fischer [41], [44], Carslaw und Jaeger [26, §4.10], Clark und Neuber [42], Jain und Krishnan [46], Kannuliik [40] und Wintergerst [43]. Weishaupt [4] findet als Abschätzung einen mittleren Temperaturmessfehler von 0,3%, und zwar für Golddrähte von 20 μ Durchmesser und 30 cm Länge in Wasser. Im vorliegenden Verfahren treten Fehler dieser Grössenordnung an beiden Drähten gleichzeitig und etwa in gleichem Masse auf, so dass auch hier die Steigung der registrierten Geraden nicht messbar beeinflusst wird.

4.5 Endliche Begrenzung des Mediums

Der Einfluss der endlichen Begrenzung des Mediums in radialer Richtung durch die Gefässwand ist von Weishaupt [4] untersucht worden. Man entnimmt dieser Arbeit, dass für Heizzeiten bis 10 sek noch unmessbar kleine Wärmemengen durch eine Wand im Abstand $r = 8$ mm durchtreten; somit kann der Temperaturanstieg am Draht noch nicht von der Wand her zufolge ihrer anderen thermischen Konstanten beeinflusst sein. Da auch dieser Einfluss sich etwa in gleichem Masse auf beide Drähte auswirkt, bleibt die Steigung der registrierten Geraden noch bis zu bedeutend längeren Zeiten unverändert, wie Versuche an Flüssigkeiten zeigen.

4.6 Freie Konvektion

Die in einem fluiden Medium zufolge Temperaturunterschieden sich ausbildende freie Konvektion wird durch die bekannte Grashofsche Kennzahl

$$\text{Gr} = \frac{g \beta \Delta T L^3}{\nu^2} \quad (30)$$

charakterisiert. Diese ist so gebildet, dass in ihr die unbekannte Geschwindigkeit nicht auftritt (vgl. z. B. P. Grassmann [47, Kap. 9]). Im stationären Fall sind die Vorgänge der Konvektion für viele geometrische Anordnungen schon lange bekannt (vgl. z. B. Gröber, Erk und Griggull [48]).

Im vorliegenden instationären Verfahren ist jedoch die massgebende Temperaturdifferenz ΔT eine Funktion der Zeit. Der Anlaufvorgang für das Entstehen der freien Konvektion im instationären Fall ist noch recht wenig bekannt. Für die vertikale Platte gibt Siegel [49] eine Theorie. Wendet man die Überlegungen von Siegel sinngemäss auf den vertikalen Zylinder an, so kann man den Temperaturverlauf nach *Abbildung 17*, wie er z. B.

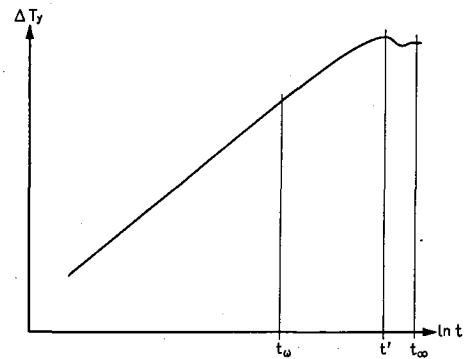


Abb. 17. Charakteristischer Temperaturanstieg am Draht in wenig viskosen Flüssigkeiten

an Alkohol und Benzol registriert wurde (vgl. *Abb. 22*), folgendermassen deuten:

Vom Beginn der Wärmeentwicklung bis zu einer Zeit t_ω wächst das entstehende Geschwindigkeitsprofil radial an. Der vom untern Ende des Drahtes her einsetzende radiale Zustrom ist noch unmerklich klein, so dass das Geschwindigkeitsprofil praktisch von der Höhe unabhängig bleibt. Damit bleibt auch das radiale Temperaturprofil über der ganzen Höhe praktisch konstant, und die Wärme wird eindimensional nur in radialer Richtung fortgeleitet. Mit dem weiteren Anwachsen des radialen Geschwindigkeitsprofils für grössere Zeiten wird der radiale Zustrom vom untern Ende her merklich stärker und führt zu einem Anwachsen des Geschwindigkeitsprofils auch mit der Höhe. Durch die heranbewegte kältere Flüssigkeit wird nun zusätzlich Wärme abgeführt und die Temperatur am Draht steigt langsamer an, als dem logarithmischen Gesetz der reinen Wärmeleitung entspricht. In *Abbildung 17* geht die ursprüngliche Gerade in eine flache Kurve über. Das Geschwindigkeitsprofil wächst in radialer Richtung und längs der Höhe des Drahtes so lange weiter, bis zur Zeit t_∞ der stationäre Zustand erreicht ist, wo die heranbewegte Flüssigkeit gerade die gesamte erzeugte Wärmemenge abführt, und die Temperatur nicht mehr weiter steigt. Wenn das Geschwindigkeitsprofil sich in radialer Richtung sehr rasch entwickelt, so kann es eine Ausdehnung erreichen, die zunächst grösser ist als das Geschwindigkeitsprofil, welches im stationären Zustand erhalten bleibt. Damit erklärt sich der Temperaturverlauf zwischen t_ω und t_∞ , wo zur Zeit t' so viel Wärme abgeführt wird, dass die Temperatur am Draht zunächst sinkt, bis sich dann das Gleichgewicht des stationären Zustandes einstellt. Dieser Vorgang lässt sich mit dem Überschwingen über die Gleichgewichtslage bei Einschwingvorgängen vergleichen.

Tabelle 3 Wärmeleitfähigkeit von Wasser (Sondenkombination $30\mu/50\mu$)

Temperatur	° C	20,0	30,2	40,4	50,2	60,1	70,2
gemessene Steigung	tg φ	0,607	0,552	0,502	0,463	0,425	0,391
λ log-Schaltelement	W/m grd	0,135					
Apparatekonstante		2,680	2,498	2,330	2,184	2,050	1,922
Wärmeleitfähigkeit	W/m grd	0,596	0,611	0,626	0,638	0,650	0,664
Zeit bis Konvektionsbeginn	sek	≈ 10	≈ 10	≈ 9	≈ 9	≈ 8	≈ 8
Temperaturerhöhung am Draht	grd	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5

Tabelle 4 Wärmeleitfähigkeit von Glycerin (Sondenkombination $30\mu/30\mu$)

Temperatur	° C	20,1	30,1	40,3	50,6
gemessene Steigung	tg φ	0,472	0,432	0,402	0,371
λ log-Schaltelement	W/m grd	0,135			
Apparatekonstante		0,9970	0,9282	0,8680	0,8100
Wärmeleitfähigkeit	W/m grd	0,285	0,289	0,292	0,294
Zeit bis Konvektionsbeginn	sek	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10
Temperaturerhöhung am Draht	grd	1,2	1,2	1,1	1,1

Tabelle 5 Wärmeleitfähigkeit von Aethylalkohol (Sondenkombination $30\mu/30\mu$)

Temperatur	° C	20,1	30,1	40,05	50,2
gemessene Steigung	tg φ	0,872	—	0,782	0,743
λ log-Schaltelement	W/m grd	0,135			
Apparatekonstante		0,9970		0,8693	0,8115
Wärmeleitfähigkeit	W/m grd	0,154		0,150	0,1475
Zeit bis Konvektionsbeginn	sek	≈ 5		≈ 4	≈ 4
Temperaturerhöhung am Draht	grd	2,5		2,2	2,1

Tabelle 6 Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Sauerstoff (Sondenkombination $30\mu/15\mu$)

Temperatur	° C	- 196
gemessene Steigung	tg φ	0,835
λ log-Schaltelement	W/m grd	0,135
Apparatekonstante		0,9634
Wärmeleitfähigkeit	W/m grd	0,156
Zeit bis Konvektionsbeginn	sek	≈ 2
Temperaturerhöhung am Draht	grd	0,9

5. Durchführung der Messungen

5.1 Gang der Messungen

Soll beispielsweise mit dem log-Schaltelement nach *Tabelle 2* eine Flüssigkeit mit einer Wärmeleitfähigkeit von rund 0,5 W/m grd gemessen werden, so benützt man nach § 2.4 am zweckmässigsten eine 50μ -Sonde. Die Apparatekonstante entnimmt man für die Kombination $30\mu/50\mu$ *Abbildung 14*. Nach dem Eintauchen der Sonde in die vorher gut entlüftete Flüssigkeit gleicht man beide Brücken unter kleiner Spannung ab. Hierauf wird die Heizspannung eingeschaltet und nach etwa 10 sek wieder abgeschaltet. Der Schreiber hat dabei den Temperaturverlauf über einer log-Zeitachse registriert. Am Winkelmessgerät wird die Steigung des Geradenstücks abgelesen; Apparatekonstante multipliziert mit der Wärmeleitfähigkeit des log-Schaltelementes und dividiert durch die gemessene Steigung ergibt die gesuchte Wärmeleitfähigkeit.

Eine weitere Messung in derselben Flüssigkeit kann erst vorgenommen werden, wenn das durch die Wärmeentwicklung aufgebrachte Temperaturfeld in der Flüssigkeit vollständig abgeklungen ist. Je nach Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Mediums dauert das

Zum Messen der Steigung eines Temperaturverlaufs nach *Abbildung 17* darf nur dasjenige Stück benützt werden, welches innerhalb der Schreibgenauigkeit des Registriergerätes als Gerade erscheint. Denn nur bis zu solchen Zeiten t_w besteht praktisch reine eindimensionale Wärmeleitung, und man misst eine Wärmeleitfähigkeit, die nicht schon durch Konvektionsströmungen scheinbar erhöht ist. Die Zeit t_w beschränkt somit die Messdauer des Verfahrens. Der weitere Temperaturverlauf gibt wohl Hinweise auf den Konvektionsvorgang, ist jedoch für die Wärmeleitfähigkeitsmessung unbrauchbar.

etwa 1 bis 3 Minuten. Schaltet man nach der Heizperiode wieder die reduzierte Abgleichspannung an die Brücken, so kann am Galvanometer festgestellt werden, wann der Draht und damit das ganze Flüssigkeitsvolumen wieder auf Ausgangstemperatur ist.

5.2 Messungen an Flüssigkeiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat R.Mauch [50] einige Messungen nach der Relativmethode ausgeführt.

Die Werte sind in den *Tabellen 3, 4, 5 und 6* zusammengestellt. Weitere Messungen bleiben einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Die eine Wärmeleitfähigkeit von Wasser bei 20 °C wurde nicht mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit des log-Schaltelements bestimmt, sondern umgekehrt: Der vermutlich am genauesten bekannte Wert für Wasser von 0,596 Watt/m grd nach E.Schmidt und W.Leidenfrost ([74] bis [76]) wurde übernommen und daraus die Wärmeleitfähigkeit des log-Schaltelements errechnet.

Bezeichnungen zu Abb. 18, 19 und 20

+	Goldschmidt 1911	[51]	◻	Van der Held und van Drunen 1949	[6]
◊	Jakob 1920	[52]	▽	Riedel 1949	[66]
◻	Bridgman 1923	[53]	●	Woolf 1951	[67]
◊	Kaye und Higgins 1928	[54]	△	Riedel 1951	[68]
◊	Smith 1930	[55]	▲	Riedel 1951	[69]
×	Shiba 1931	[56]	■	Baxter, Vodden und Davis 1953	[70]
◊	Daniloff 1932	[57]	⊠	Van der Held, Hardebol und Kalshoven 1953	[11]
○	Schmidt und Sellschopp 1932	[58]	⊞	Mason 1954	[71]
◊	Bates 1936	[59]	◆	Dick und McCready 1954	[72]
⊙	Erk und Keller 1936	[60]	◇	Gillam und Lamm 1955	[15]
◊	Bates, Hazzard und Palmer 1938	[61]	◊	Sakiadis und Coates 1955	[73]
*	Eucken und Englert 1938	[3]	○	Schmidt und Leidenfrost 1953	[74]
△	Riedel 1940	[62]		1954	[75]
⊙	Weishaupt 1940	[4]		1955	[76]
⊞	Hutchinson 1945	[63]	⊞	Challoner und Powell 1956	[77]
◊	Read und Lloyd 1948	[64]	⊞	Hill 1957	[21]
▽	Riedel 1948	[65]	⊙	Mauch 1959	[50]

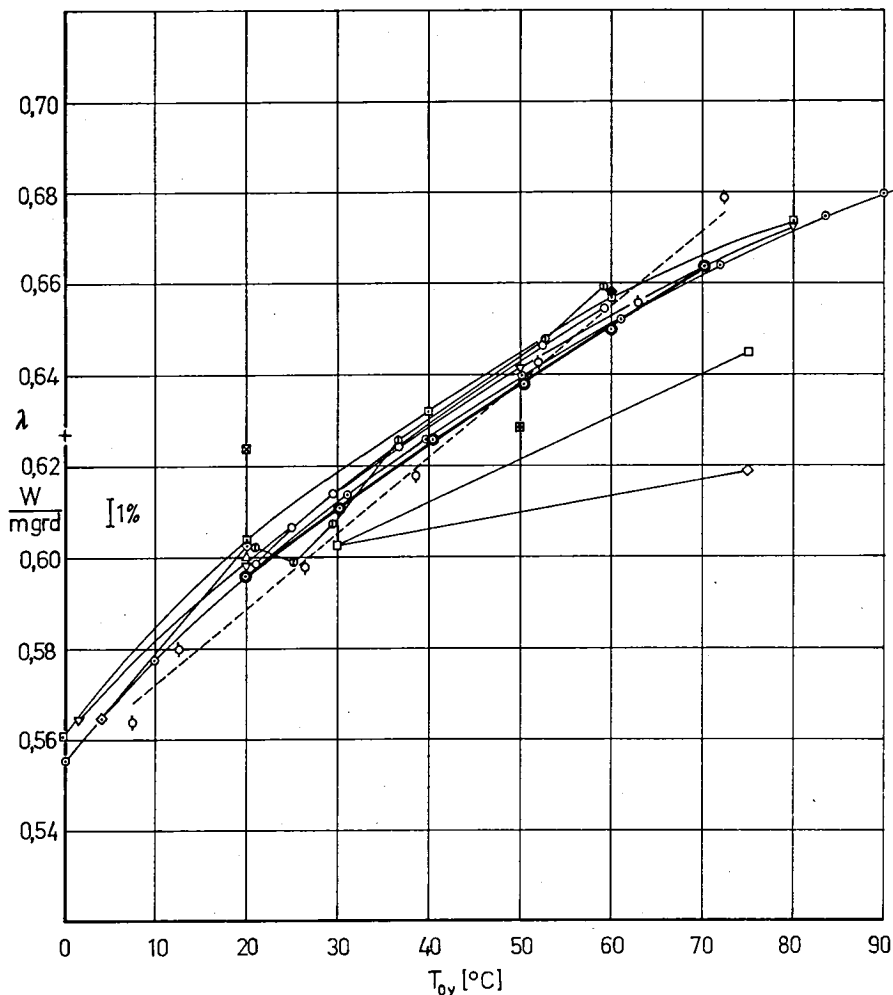


Abb. 18. Wärmeleitfähigkeit von Wasser

Damit verfügt man über den notwendigen genauen Wert der Wärmeleitfähigkeit im log-Schaltelement bei 20 °C. Alle weiteren Messwerte sind somit nur relativ genau und auf diesen einen Wert von Wasser bezogen.

In den *Abbildungen 18, 19 und 20* sind die Wärmeleitfähigkeiten in Funktion der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich sind darin auch Messungen anderer Forscher miteingetragen (Vgl. [50] — [77]). Die Streuung der Einzelmessung beträgt etwa 0,5%. Berücksichtigt man die in Kapitel 4 diskutierten Fehlereinflüsse, so kann eine relative Genauigkeit von $\pm 1\%$ angegeben werden.

Es fällt auf, dass die Wärmeleitfähigkeit von Aethylalkohol niedriger gemessen wurde als die Werte der angeführten Forscher, die meist nach stationären Methoden gemessen haben. Es ist sehr wohl möglich, dass stationäre Messungen wenig viskoser Flüssigkeiten trotz kleiner Spaltweiten nicht ganz frei von Konvektion sind und eine scheinbar erhöhte Wärmeleitfähigkeit ergeben.

Vergleicht man die Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Sauerstoff bei -196 °C mit dem Wert $0,165\text{ W/m grad}$ nach Ziebland und Burton [78], so sieht man, dass die vorliegende Messung um rund 6% niedriger ausfällt. Ziebland weist darauf hin, dass bei seiner stationären Messung die freie Konvektion die grössten Schwierigkeiten bereitete. Der flüssige Sauerstoff hat sehr geringe Viskosität, und wie in *Tabelle 6* angegeben, setzt die

freie Konvektion schon sehr rasch ein. Es ist durchaus möglich, dass der Wert nach Ziebland zufolge Konvektion zu hoch gemessen wurde.

5.3 Messungen über das Einsetzen der freien Konvektion

Bei einigen Messungen wurde der Temperaturanstieg auch im Gebiet der Konvektion weiter verfolgt. Dabei konnte an Aethylalkohol und Benzol ein Temperaturverlauf nach *Abbildung 17* registriert und dadurch die Überlegungen von Siegel [49] bestätigt werden (vgl. § 4.6).

Bei Aethylalkohol wurde auch der Temperaturverlauf eines um 45° geneigten Drahtes im Vergleich zum senkrechten Draht untersucht (*Abb. 21*). Beim geneigten Draht biegt die Gerade früher und viel stärker ab, das heisst, die Konvektion setzt früher und heftiger ein. Dies ist nach den Überlegungen in § 4.6 nun auch verständlich, da durch die Auftriebsbewegung der geneigte Draht unter einem Winkel quer angeströmt wird. Auch Gillam und Lamm [15] machten dieselbe Beobachtung, dass am geneigten Draht die Konvektion früher einsetzt.

Abbildung 22 zeigt deutlich das unterschiedliche Verhalten einiger Flüssigkeiten bezüglich Konvektion. Zu Vergleichszwecken wurde hier nach Schaltung A und ohne Nullpunktverschiebung registriert.

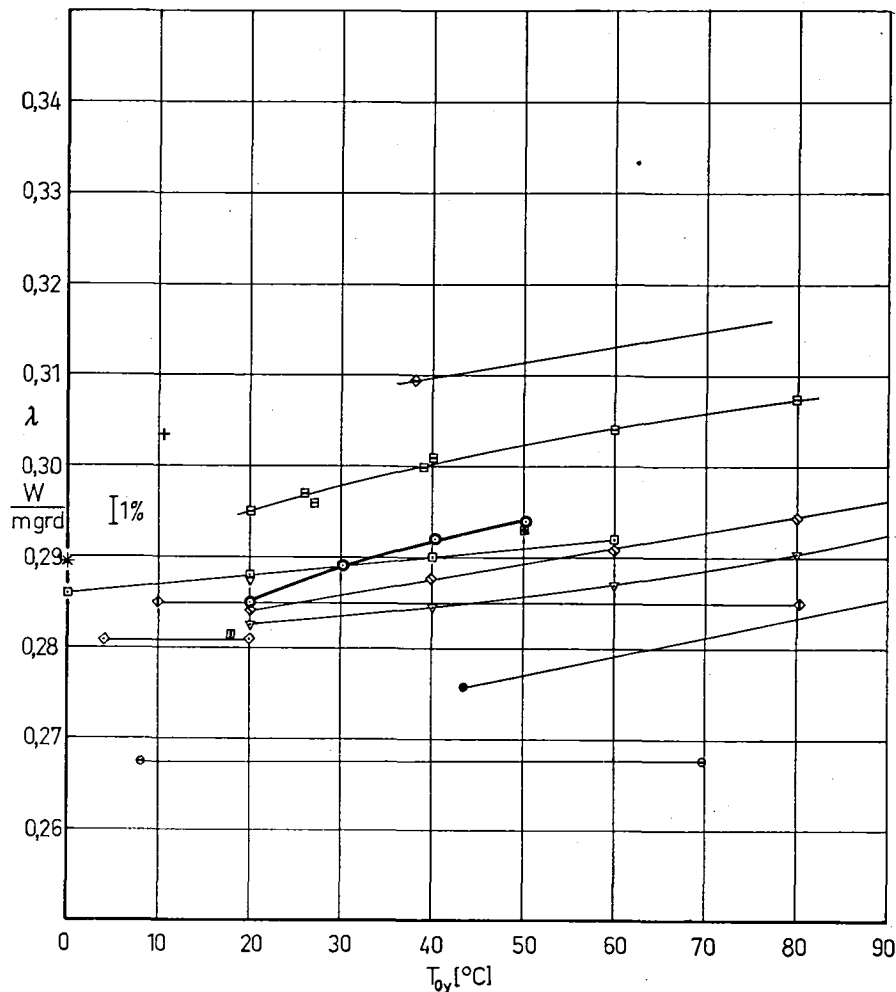


Abb. 19. Wärmeleitfähigkeit von Glycerin

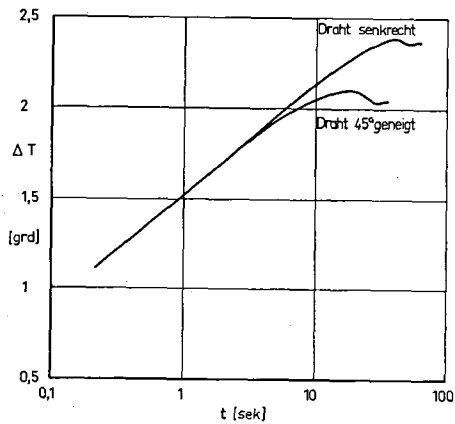


Abb. 21. Temperaturanstieg am senkrechten und am geneigten Draht in Aethylalkohol von 20 °C. Nach Schaltung A registriert auf elektronischem Koordinatenschreiber

6. Zusammenfassung

Als Weiterentwicklung der bekannten instationären Hitzdrahtverfahren («probe methods») wird ein neues Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen beschrieben.

Der Temperaturanstieg eines konstant beheizten dünnen Drahtes im unbekanntem Medium wird als Funktion des Logarithmus der Zeit registriert. Nach der Theorie

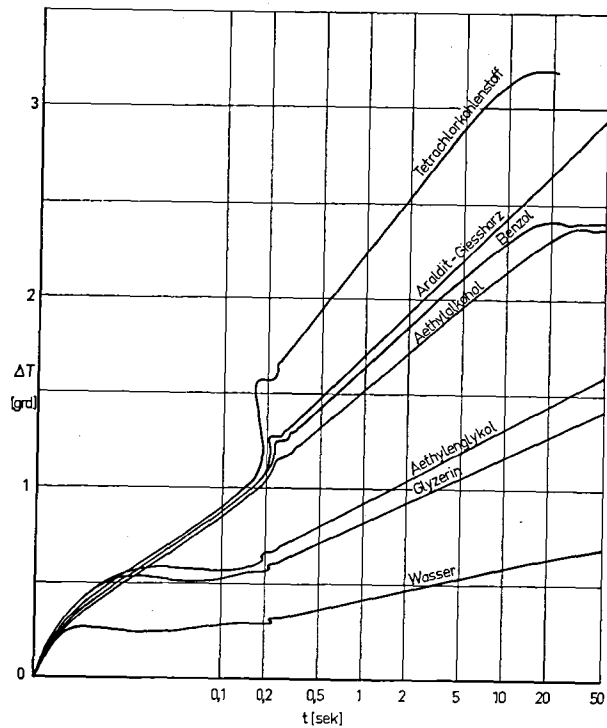


Abb. 22. Einsetzen der freien Konvektion bei verschiedenen Flüssigkeiten. Nach Schaltung A registriert auf elektronischem Koordinatenschreiber

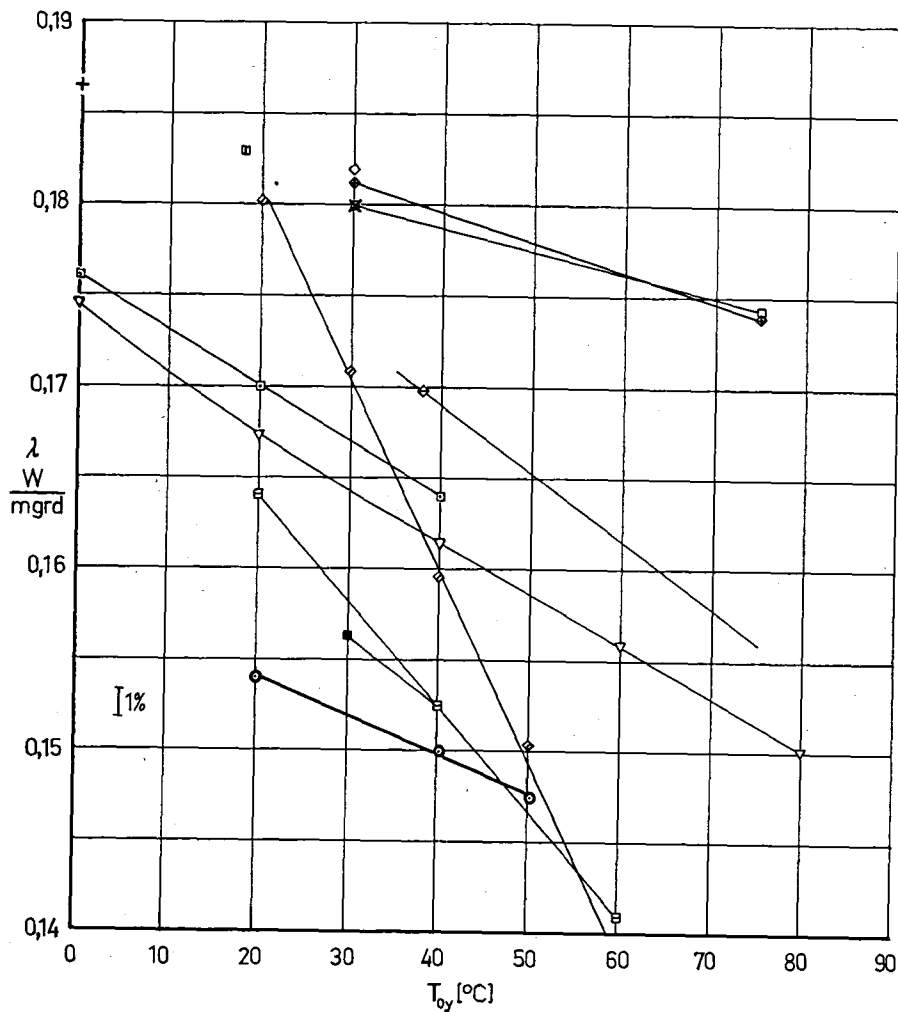


Abb. 20. Wärmeleitfähigkeit von Aethylalkohol

ergibt dies eine Gerade, deren Steigung umgekehrt proportional zur Wärmeleitfähigkeit ist. Die logarithmische Zeitachse wird dabei von einem log-Schaltelement erzeugt. Nach einer Heizzeit von etwa 10 sek für Flüssigkeiten bzw. 1 sek für Gase kann auf einem Koordinatenschreiber bzw. Kathodenstrahl-Oszillograph die Steigung der registrierten Geraden als $\text{tg } \varphi$ abgelesen werden; eine Apparatekonstante, dividiert durch die Steigung $\text{tg } \varphi$, liefert unmittelbar die Wärmeleitfähigkeit. Die so gemessene Wärmeleitfähigkeit kann nicht durch freie Konvektion verfälscht sein, da man auf dem Registriergerät das Einsetzen der freien Konvektion erkennt. Zwischen zwei Messungen braucht es nur eine Ruhezeit von etwa 2 Minuten zur Abkühlung des log-Schaltelements. Das Verfahren eignet sich somit besonders für Reihenuntersuchungen, z. B. von Flüssigkeitsgemischen; es ist jedoch auf die Messung elektrisch nichtleitender Flüssigkeiten beschränkt.

Es kann nach der Relativ- oder nach der Absolutmethode gemessen werden, d. h. mit oder ohne die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit eines Vergleichsmediums im log-Schaltelement. Die Genauigkeit beträgt für Flüssigkeiten $\pm 1\%$. Nach der Relativmethode wurde die Wärmeleitfähigkeit von Wasser (20 bis 70 °C), Glycerin (20 bis 50 °C), Äthylalkohol (20 bis 50 °C) und flüssigem Sauerstoff (-196 °C) gemessen und mit den Messungen verschiedener Forscher verglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] *B. Stålbane und S. Pyk*: Ny metod för bestämning av värmeledningskoefficienter, Tekn. Tidskr. 61 (1931) 389.
- [2] *H. Pfriem*: Nichtstationäres Verfahren zur Messung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von Flüssigkeiten, Z. VDI 82 (1938) 71.
- [3] *A. Eucken und H. Englert*: Die experimentelle Bestimmung des Wärmeleitvermögens einiger verfestigter Gase und Flüssigkeiten, Z. ges. Kälteind. 45 (1938) 109.
- [4] *J. Weishaupt*: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten durch ein nichtstationäres Verfahren, Forsch. Ing. Wesen 11 (1940) 20.
- [5] *P. Destable*: Etude d'une méthode rapide de mesure des coefficients de conductibilité thermique, Ann. Inst. Bâtim. 86 (1949) 1.
- [6] *E. F. M. van der Held und F. G. van Drunen*: A method of measuring the thermal conductivity of liquids, Physica 15 (1949) 865.
- [7] *G. Skeib*: Ein Messverfahren zur Bestimmung der Wärmekapazität des Erdbodens mittels konstant beheizter Testkörper, Z. Met. 4 (1950) 32.
- [8] *D. d' Eustachio und R. E. Schreiner*: A study of a transient heat method for measuring thermal conductivity, Heat. Pip. Air Condit. 24 (June 1952) 113.
- [9] *D. A. de Vries*: A nonstationary method for determining thermal conductivity of soil in situ, Soil Science 73 (1952) 83.
- [10] *V. V. Mason und M. Kurtz*: Rapid measurement of the thermal resistivity of soil, Trans. A. I. E. E. 71 (1952) 570.
- [11] *E. F. M. van der Held, J. Hardebol und J. Kalshoven*: On the measurement of the thermal conductivity of liquids by a non-stationary method, Physica 19 (1953) 208.
- [12] *J. H. Blackwell*: A transient-flow method for determination of thermal constants of insulating materials in bulk, J. Appl. Phys. 25 (1954) 137.
- [13] *B. H. Vos*: Measurement of thermal conductivity by a non-steady-state method, Appl. Sci. Res. A5 (1955) 425.
- [14] *D. G. Gillam, L. Romben, H. Nissen und O. Lamm*: Accurate determination of thermal conductivities, Acta Chem. Scand. 9 (1955) 641.
- [15] *D. G. Gillam und O. Lamm*: Precision measurements of the thermal conductivities of certain liquids using the hot wire method, Acta Chem. Scand. 9 (1955) 657.
- [16] *K. Buettner*: A small portable meter for soil heat conductivity and its use in the O'Neill test, Trans. Amer. Geophys. Un. 36 (1955) 827.
- [17] *K. Buettner*: Evaluation of soil heat conductivity with cylindrical test bodies, Trans. Amer. Geophys. Un. 36 (1955) 831.
- [18] *M. W. Makowski und K. Mochlinski*: An evaluation of two rapid methods of assessing the thermal resistivity of soil, Proc. Inst. El. Eng. A 103 (1956) 453.
- [19] *A. Beck, J. C. Jaeger und G. Newstead*: The measurement of the thermal conductivity of rocks by observations in boreholes, Austr. J. Physics, 9 (1956) 286.
- [20] *B. H. Vos*: Determination of the thermal conductivity of insulating materials by a non-steady-state method down to approx. -200 °C., Bull. Int. Inst. Refrig. Annexe 1 (1957) 47.
- [21] *R. A. W. Hill*: Rapid measurement of thermal conductivity by transient heating of a fine thermo-junction, Proc. Roy. Soc. A 239 (1957) 476.
- [22] *P. H. G. Allen*: The thermal conductivity of high voltage insulants, Proc. Inst. El. Eng. Monograph 250M (1957) 35.
- [23] *D. A. de Vries und A. J. Peck*: On the cylindrical probe method of measuring the thermal conductivity with special reference to solids, Austr. J. Physics 11 (1958) 255 und 409.
- [24] *E. F. M. van der Held und B. H. Vos*: The probe method for measuring heat conduction, Central Technical Institute, Delft (1959).
- [25] *P. H. G. Allen*: Fluid thermal conductivity by a transient method, in Y. S. Touloukian: Thermodynamic and transport properties of gases, liquids and solids, McGraw Hill, New York (1959).
- [26] *H. S. Carslaw und J. C. Jaeger*: Conduction of Heat in Solids, 2nd ed., Clarendon-Press, Oxford (1959).
- [27] *M. Engeli*: Wärmeleitung, interner Bericht des Instituts für angewandte Mathematik der ETH, unveröffentlicht
- [28] *S. Whitehead*: An approximate method for calculating heat flow in an infinite medium heated by a cylinder, Proc. Phys. Soc. 56 (1944) 357.
- [29] *J. C. Jaeger*: Conduction of heat in an infinite region bounded internally by a circular cylinder of a perfect conductor, Austr. J. Physics 9 (1956) 167.
- [30] *G. Grünberg und M. Soutz*: Über die Berechnung der Kurzschlusswärmerung von Hochspannungskabeln, J. Phys. UdSSR 4 (1941) 97 und 463.
- [31] *G. Schubert*: Über eine in der Theorie der Schmelzsicherungen auftretende Lösung der Wärmeleitungsgleichung, Z. angew. Physik 2 (1950) 174.
- [32] *J. Fischer*: Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit aus dem Ausgleichsvorgang beim Schleiermacherschen Messrohrverfahren und beim Plattenverfahren, Ann. Phys. (5) 34 (1939) 669.
- [33] *J. C. Jaeger*: Heat flow in the region bounded internally by a circular cylinder, Proc. Roy. Soc. Edinb. A 61 (1942) 229.

- [34] *W. Straumann*: Anhang zur Promotionsarbeit, interner Bericht des Instituts für kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH (unveröffentl.) (1960).
- [35] *L.N. Clarke, R.S.T. Kingston*: Equipment for the simultaneous determination of thermal conductivity and diffusivity of insulating materials using a variable-state method, *Austr. J. Appl. Sci.* 1 (1950) 172.
- [36] *Shao-Ti Hsu*: Messung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von Metallen, und
K. Elser: Messgerät für die Wärmeindringzahl von Isolierstoffen, Verlag Leemann, Zürich (1954).
- [37] *O. Krischer und H. Esdorn*: Einfaches Kurzzeitverfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, der Wärmekapazität und der Wärmeindringzahl fester Stoffe, *VDI-Forschungsheft* 450 (1955) 28.
- [38] *P. Grassmann und W. Straumann*: Ein instationäres Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 1 (1960) 50.
- [39] *P.M. Pflizer*: Elektrische Messgeräte und Messverfahren, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin, (1957) S. 73.
- [40] *W.G. Kannuluik*: On the Thermal Conductivity of some metal wires, *Proc. Roy. Soc. A* 131 (1931) 320.
- [41] *J. Fischer*: Stationäre und veränderliche Temperaturverteilungen entlang durch Leitungsstrom oder durch Strahlung erwärmten Drähten und Stäben. *Z. techn. Physik* 19 (1938) 37 und 104.
- [42] *J.W. Clark und R.E. Neuber*: End-cooling of power-tube filaments, *J. appl. Physics* 21 (1950) 1084.
- [43] *E. Wintergerst*: Über die Schmelzzeit von Schmelzsicherungen, *Z. angew. Physik* 2 (1950) 167.
- [44] *J. Fischer*: Die stationäre Temperatur stromdurchflössener, mässig langer Drähte, *Arch. Elektrotechn.* 40 (1951) 141 und 261.
- [45] *J.A. Prins, J. Schenk und J.M. Dumoré*: Temperature distribution at the end of a hot wire, *Appl. Sci. Res. A* 3 (1952) 272.
- [46] *S.C. Jain und K.S. Krishnan*: The distribution of temperature along a thin rod electrically heated in vacuo, *Proc. Roy. Soc. A* 222 (1954) 167.
- [47] *P. Grassmann*: Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik, Verlag Sauerländer, Aarau (1960).
- [48] *H. Gröber, S. Erk und U. Grigull*: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1955).
- [49] *R. Siegel*: Transient free convection from a vertical flat plate, *Trans. ASME* 80 (1958) 347.
- [50] *R. Mauch*: Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten, Diplomarbeit am Institut für kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH (unveröffentlicht) (1959).
- [51] *R. Goldschmidt*: Über die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten, *Phys. Z.* 12 (1911) 417.
- [52] *M. Jakob*: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Wassers im Bereich von 0° bis 80 °C., *Ann. Phys.* 63 (1920) 537.
- [53] *P.W. Bridgman*: The thermal conductivity of liquids, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 9 (1923) 341.
- [54] *G.W.C. Kaye und W.F. Higgins*: The thermal conductivities of certain liquids, *Proc. Roy. Soc. A* 117 (1928) 459.
- [55] *J.F.D. Smith*: Thermal conductivity of liquids, *Ind. Eng. Chem.* 22 (1930) 1246.
- [56] *H. Shiba*: The isothermal and adiabatic compressibilities, the specific heat and the heat conductivity of liquids, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokio* 16 (1931) 205.
- [57] *M. Daniloff*: Thermal conductivity of the normal primary saturated alcohols, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 1328.
- [58] *E. Schmidt und W. Sellschopp*: Wärmeleitfähigkeit des Wassers bei Temperaturen bis zu 270° C, *Forschung* 3 (1932) 277.
- [59] *O.K. Bates*: Thermal conductivity of liquids, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 494.
- [60] *S. Erk und A. Keller*: Die Wärmeleitfähigkeit von Glycerin-Wassergemischen, *Phys. Z.* 37 (1936) 353.
- [61] *O.K. Bates, G. Hazzard und G. Palmer*: Thermal Conductivity of Liquids, *Ind. Eng. Chem., Annals ed.* 10 (1938) 314.
- [62] *L. Riedel*: Messung der Wärmeleitfähigkeit von organischen Flüssigkeiten, insbesondere Kältemitteln. *Forsch. Ing. Wes.* 11 (1940) 340.
- [63] *E. Hutchinson*: On the measurement of the thermal conductivity of liquids, *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945) 87.
- [64] *J.H. Read und D.M.G. Lloyd*: The thermal conductivity of organic materials near the melting point, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 721.
- [65] *L. Riedel*: Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe (1948).
- [66] *L. Riedel*: Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Zuckerlösungen, Fruchtsäften und Milch. *Chem. Ing. Technik* 21 (1949) 340.
- [67] *J.R. Woolf*: Experimental determination of the thermal conductivity of fluids, Dissertation, Dept. Mech. Eng., Univ. of Purdue (1951).
- [68] *L. Riedel*: Neue Wärmeleitfähigkeitsmessungen an organischen Flüssigkeiten, *Chem. Ing. Technik* 23 (1951) 321.
- [69] *L. Riedel*: Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Mischungen verschiedener organischer Verbindungen mit Wasser, *Chem. Ing. Technik* 23 (1951) 465.
- [70] *S. Baxter, H.A. Vooden und S. Davis*: A Rapid method for the determination of the thermal conductivity of organic liquids for use in heat-transfer calculations, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 477.
- [71] *H.L. Mason*: Thermal conductivity of some industrial liquids from 0° to 100 °C. *Trans. A.S.M.E.* 76 (1954) 817.
- [72] *M.F. Dick und D.W. McCready*: The thermal conductivity of some organic liquids, *Trans. A.S.M.E.* 76 (1954) 831.
- [73] *B.C. Sakiadis und J. Coates*: Studies of thermal conductivity of liquids, Part I, *A.I. Ch.E. Journal* 1 (1955) 275.
- [74] *E. Schmidt und W. Leidenfrost*: Der Einfluss elektrischer Felder auf den Wärmetransport in flüssigen elektrischen Nichtleitern, *Forschung* 19 (1953) 65.
- [75] *E. Schmidt und W. Leidenfrost*: Der Wärmetransport in flüssigen elektrischen Nichtleitern unter dem Einfluss elektrischer Felder, *Chem. Ing. Technik* 26 (1954) 35.
- [76] *E. Schmidt und W. Leidenfrost*: Wärmeleitfähigkeit-Messungen an Wasser, Äthylenglykol-Wasser-Mischungen und Kalziumchloridlösungen im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C., *Forschung* 21 (1955) 176.
- [77] *A.R. Challeron und R.W. Powell*: Thermal conductivities of liquids: New determinations for seven liquids and appraisal of existing values, *Proc. Roy. Soc. A* 238 (1956) 90.
- [78] *H. Ziebland und J.T.A. Burton*: The thermal conductivity of liquid and gaseous oxygen, *Brit. J. Appl. Phys.* 6 (1955) 416.
- [79] *L. Riedel*: Die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten, *Archiv techn. Messen* V 9223-1 (Lieferung 227, S.227) (1954) und V 9223-2 (Lieferung 228, S. 15) (1955).

Lebenslauf

16. 12. 1929 geboren in Kreuzlingen (Thurgau)
1936–1940 Besuch der Primarschulen in Riehen und Basel.
1940–1948 Besuch des Realgymnasiums in Basel, Maturität Typus B.
1948–1952 Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich. Studium an der Abteilung für Maschinen-
ingenieurwesen. Diplom mit vertiefter Aus-
bildung in kalorischen Apparaten und Kälte-
technik.
1953–1957 Maschinenfabrik Burckhardt AG, Basel. Kon-
struktionstätigkeit im Hochdruck-Kompres-
sorenbau.
1958–1959 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
kalorische Apparate und Kältetechnik der ETH.
Durchführung der vorliegenden Arbeit bei
Prof. Dr. P. Grassmann.
1960 Leitung ad interim des Instituts für kalorische
Apparate und Kältetechnik der ETH.
Seit In Firma J.R. Geigy AG, Basel, Ingenieur-
1. 10. 1960 abteilung Verfahrenstechnik.