

- Oscarson, J. L.; Izatt, R. M. (1992): Calorimetry. In: Rossiter, B. W.; Baetzold, R. C. (Eds.): Physical Methods of Chemistry. Vol. VI. Determination of Thermodynamic Properties. 2nd Ed. New York etc.: Wiley, S. 573–620
- Parisod, C. J.; Plattner, E. (1982): Calorimeter for the direct measurement of enthalpy of vaporization at high pressure and high temperature. *Rev. Sci. Instr.* **53**, 54–58
- Pfaundler, L. (1866): Ueber die Wärmecapazität verschiedener Bodenarten und deren Einfluss auf die Pflanze, nebst kritischen Bemerkungen über Methoden der Bestimmung derselben. *Pogg. Ann. Phys. Chem.* **129**, 102–135
- Picker, P.; Jolicœur, C.; Desnoyers, J. E. (1969): Steady state and composition scanning differential flow microcalorimeters. *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 469–483
- Pilcher, G. (1979): Oxygen Flame Calorimetry. In: Sunner u. Månsson, loc. cit. S. 307–331
- Robinson, M. B.; Lacy, L. L. (1985): High-temperature containerless calorimeter. *Rev. Sci. Instr.* **56**, 430–436
- Rossini, F. D. (Ed.) (1956a): Experimental Thermochemistry. Vol. I. Measurement of Heats of Reaction. New York, London: Interscience
- Rossini, F. D. (1956b): Calibrations of Calorimeters for Reactions in a Flame at Constant Pressure. In: Rossini, loc. cit., S. 59–74
- Roth, W. A.; Becker, F. (1956): Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen. Braunschweig: Vieweg
- Sacklowski, A. (1973): Einheitenlexikon. 4. Aufl. Stuttgart: Deutsche Verlags-Anstalt, S. 144–147
- Sarge, S. M.; Gmelin, E.; Höhne, G. W. H.; Cammenga, H. K.; Hemminger, W.; Eysel, W. (1993): Die kalorische Kalibrierung dynamischer Kalorimeter. *PTB-Mitt.* **103**, 491–512, **104** (1994), 93
- Skinner, H. A. (Ed.) (1962): Experimental Thermochemistry. Vol. II. New York, London: Interscience
- Southard, J. C. (1940): Heat of Hydration of Calcium Sulfates. *Ind. Eng. Chem.* **32**, 442–445
- Southard, J. C. (1941): A Modified Calorimeter for High Temperatures. The Heat Content of Silica, Wollastonite and Thorium Dioxide Above 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3142–3146
- Stokes, R. H.; Marsh, K. N.; Tomlins, R. P. (1969): An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing. *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 211–221
- Sullivan, P. F.; Seidel, G. (1968): Steady-State, ac-Temperature Calorimetry. *Phys. Rev.* **173**, 679–685
- Sunner, S.; Månsson, M. (Eds.) (1979): Experimental Chemical Thermodynamics. Vol. I. Combustion Calorimetry. Oxford etc.: Pergamon Press
- Tatsumi, M.; Matsuo, T.; Suga, H.; Seki, S. (1975): An Adiabatic Calorimeter for High-resolution Heat Capacity Measurements in the Temperature Range from 12 to 300 K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3060–3066
- Valleé, R. E. (1962): Simple Ice Calorimeter. *Rev. Sci. Instr.* **33**, 856–858
- Wadsö, I. (1966): A Heat of Vaporization Calorimeter for Work at 25°C and for Small Amounts of Substances. *Acta Chem. Scand.* **20**, 536–543
- Wendlandt, W. W. (1986): Thermal Analysis. 3rd Ed. New York: Wiley
- West, E. D.; Churney, K. L. (1968): A Two-Body Model for Calorimeters with Constant-Temperature Environment. *J. Appl. Phys.* **39**, 4206–4215
- West, E. D.; Ginnings, D. C. (1958): An Adiabatic Calorimeter for the Range 30° to 500°C. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **60**, 309–316
- West, E. D.; Westrum, E. F. Jr. (1968): Adiabatic Calorimetry From 300 to 800°K. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 333–367
- Westrum, E. F. Jr. (1988): Calorimetry in the Range 5–300 K. In: Ho, loc. cit., S. 153–189
- Westrum, E. F. Jr.; Furukawa, G. T.; McCullough, J. P. (1968): Adiabatic Low-temperature Calorimetry. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 133–214

3.4 Transportgrößen

3.4.1 Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit (U. Hammerschmidt)

3.4.1.1 Grundlagen und Definitionen

Die Wärmeleitfähigkeit λ beschreibt das Vermögen eines Stoffes, Wärme durch ungeordnete atomare oder molekulare Wechselwirkungen zu transportieren. λ ist definiert als Proportionalitätskoeffizient im Fourierschen Erfahrungsgesetz. Für

einen isotropen und homogenen Stoff lautet es (ISO 7345, DIN 1341):

$$\mathbf{q} = \frac{\Phi}{A} = -\lambda \cdot \nabla T \quad T = T(x, y, z, t) \quad (3.52)$$

Hier ist \mathbf{q} die Dichte des Wärmestroms $\Phi = \delta Q / dt$, welcher unter dem Einfluß des Temperaturgradienten $-\nabla T$ die isotherme Niveaulfläche A homogen durchsetzt.

Als Folge der thermischen Ausdehnung ist die Größe $A = A(T)$ temperaturabhängig. Dieselbe Abhängigkeit ist auch bei einer experimentellen Bestimmung des Temperaturgradienten zu beachten, wie zum Beispiel in dessen eindimensionaler kartesischer Form $\Delta T / \Delta x$.

Das orts- und zeitabhängige Temperaturfeld $T(x, y, z, t)$ aus Gl. (3.52) muß noch die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung erfüllen:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \nabla^2 T \quad (\lambda, \rho = \text{const.}) \quad (3.53)$$

∇^2 steht für den Laplace-Operator, die zweifache Ableitung nach dem Ort; ρ und c_p bezeichnen die Dichte beziehungsweise die isobare spezifische Wärmekapazität. Der Quotient aus den drei Stoffeigenschaften λ , ρ und c_p wird zu einer einzigen Größe zusammengefaßt, der Temperaturleitfähigkeit a :

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (3.54)$$

Diese beschreibt die Schnelligkeit, mit der sich ein Temperaturunterschied ausgleicht. Ihre SI-Einheit ist $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Die Wärmeleitfähigkeit λ hat die SI-Einheit $\text{WK}^{-1} \text{m}^{-1}$. Beide Transportgrößen sind abhängig vom thermodynamischen Zustand des betrachteten Stoffes.

Die mathematische Behandlung der partiellen Differentialgleichung (3.53) bereitet erhebliche Schwierigkeiten, sobald zur eindeutigen Beschreibung des Temperaturfeldes mehr als eine unabhängige Variable benötigt wird. Die bekannten analytisch geschlossenen Lösungen gelten daher fast ausschließlich für eindimensionale Felder. Dieser Feldtyp liegt immer dann vor, wenn die Ränder isotherm sind und der Wärmestrom senkrecht zu diesen Oberflächen erfolgt. Diese Randbedingung läßt sich im Experiment mit hinreichender Genauigkeit erzwingen, sowohl für zeitunabhängige als auch für zeitabhängige Temperaturfelder. Letztere sind noch durch geeignete Anfangsbedingungen zu kennzeichnen.

Für ein eindimensionales zeitunabhängiges Temperaturfeld geht Gl. (3.53) auf die Laplace-Form

$$\nabla^2 T = 0 \quad T = T(n)$$

zurück. Diese Gleichung läßt sich sofort in kartesischen, Zylinder- oder Kugelkoordinaten integrieren. Entsprechend dem gewählten Koordinatensystem erhält man als Lösung den Temperaturverlauf $T(n)$ in der ebenen Platte, dem Hohlzylinder oder der Hohlkugel. Diese Funktion in Gl. (3.52) eingesetzt, ergibt den zugehörigen stationären eindimensionalen Wärmestrom Φ oder, bei Kenntnis dieser Größe, die Wärmeleitfähigkeit λ (vgl. Tab. 3.11).

Ein eindimensionales zeitabhängiges Temperaturfeld folgt der Gleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial n^2} \quad T = T(n, t) \quad (3.55)$$

Tab. 3.11 Spezielle Lösungen der Wärmeleitungsgleichung und abgeleitete Meßverfahren für die Wärmeleitfähigkeit und die Temperaturleitfähigkeit (Erklärungen siehe Text).

Geometrie	Temperaturfeld	Transportgröße	Meßverfahren
ebene Platte	$T(x, 0) = T_2 - \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_2)$ $T(x_2, t) = \left(\frac{Q}{\rho c_p \cdot \Delta x} \right) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 a t}{(\Delta x)^2} \right) \right]$	$\lambda = \frac{\Phi_x}{A} \cdot \left[\frac{\Delta T}{\Delta x} \right]^{-1}$ $a = \frac{C \cdot (\Delta x)^2}{t_{1/2}}$ $\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p$	<i>stationär – axial</i> Plattenverfahren Zylinderverfahren <i>instationär – axial</i> Laser-Impuls-Verfahren
Hohlzylinder	$T(r, 0) = T_2 - \frac{T_2 - T_1}{\ln(r_1/r_2)} \cdot \ln(r/r_2)$	$\lambda = \frac{\Phi_r}{A(r)} \cdot \left[\frac{\Delta T}{\ln(r_1/r_2)} \right]^{-1}$ $A(r) = 2\pi r L$	<i>stationär – radial</i> Rohrverfahren Heizdrahtverfahren Drahtverfahren
(linienförmige Heizquelle) $r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow \infty$	$\Delta T(r_1, t) = \frac{\Phi}{4\pi\lambda L} \cdot \ln \frac{4at}{r_1^2} \cdot \exp \gamma$	$\lambda = \frac{\Phi}{4\pi L} \cdot \left[\frac{T_{12} - T_{11}}{\ln(t_2/t_1)} \right]^{-1}$	<i>instationär – radial</i> Heizdrahtverfahren
Hohlkugel	$T(r) = T_2 - \frac{T_2 - T_1}{1/r_2 - 1/r_1} \cdot (1/r_2 - 1/r)$	$\lambda = \frac{\Phi_r}{A(r)} \cdot \left[\frac{\Delta T}{\Delta r} \right]^{-1}$ $A(r) = 4\pi r_1 r_2$	<i>stationär – radial</i> Nusseit-Verfahren
(punktförmige Heizquelle) $r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow \infty$	$\Delta T(r_1, t) = \frac{\Phi}{4\pi\lambda r_1} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{r}{\sqrt{4at}} \right)$		<i>instationär</i>

Zur mathematischen Behandlung dieses Ausdrucks geht man gewöhnlich wieder von einem der drei genannten halbunendlich ausgedehnten Körper aus. Die Lösungsfunktion $T(n, t)$ hängt nun jedoch noch wesentlich von den gestellten Anfangsbedingungen ab. Diese werden zumeist als periodisch oder impulsartig veränderlich gewählt. In jedem Fall liefert Gl. (3.55) zunächst eine Bestimmungsgleichung für die Temperaturleitfähigkeit a . Erst bei gleichzeitiger Kenntnis von c_p und ϱ läßt sich daraus gemäß Gl. (3.54) die Wärmeleitfähigkeit λ berechnen (vgl. Tab. 3.11, ebene Platte).

Eine direkte Bestimmung nicht nur der Temperaturleitfähigkeit, sondern auch der Wärmeleitfähigkeit wird durch eine spezielle Lösung für das zeitabhängige Temperaturfeld einer unendlich ausgedehnten linienförmigen Wärmequelle ermöglicht. Die zugrundeliegende Geometrie ist diejenige eines entarteten Hohlzylinders ($r_1 \rightarrow 0$, $r_2 \rightarrow \infty$) (vgl. Tab. 3.11)

Im allgemeinen wächst die Wärmeleitfähigkeit mit dem Aggregatzustand der Stoffe in der Reihenfolge gasförmig, flüssig, fest. Unter den Festkörpern sind die Dielektrika ($\lambda \approx 10^{-1} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) schlechtere Wärmeleiter als die Metalle ($\lambda \approx 100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), da bei letzteren die freien Elektronen einen zusätzlichen Beitrag λ_e zur Wärmeleitfähigkeit liefern. Dieser steht in einem einfachen Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit σ der Metalle:

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = L_0 \cdot T \quad \text{Wiedemann-Franz-Gesetz} \quad (3.56)$$

L_0 bezeichnet die Lorenz-Zahl ($2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$).

Bei der experimentellen Bestimmung von λ nach den beiden Fourierschen Gesetzen sind einige generelle Einschränkungen zu beachten, die sich aus den Voraussetzungen des zugehörigen physikalischen Modells ergeben. So gilt das System aus Gl. (3.52) und (3.53) in Strenge nur für homogene isotrope Stoffe mit konstanter Wärmeleitfähigkeit. Tatsächlich sind jedoch viele Stoffe weder homogen noch isotrop hinsichtlich der beiden genannten Transportgrößen, und diese sind immer auch temperaturabhängig. Im Experiment ist daher zunächst zu beachten, daß die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ über der Probe nur so groß gewählt werden darf, daß sich λ noch als hinreichend konstant betrachten läßt. Den so gewonnenen Meßwert bezeichnet man dann als „mittlere Wärmeleitfähigkeit“ und bezieht ihn auf die Temperatur $T_m = (T_1 + T_2)/2$. Bei anisotropen Proben ist zusätzlich die Richtung des Wärmestroms relativ zu einer der Probenachsen anzugeben.

Zur Wahrung einer hinreichenden thermischen Stabilität während der Messung ist unbedingt darauf zu achten, daß die Querschnittsfläche A der Probe mindestens so groß ausgelegt ist, daß die im Fourierschen Gesetz postulierte Linearität zwischen der Wärmestromdichte und dem Temperaturgradienten noch gewahrt bleibt. Einen sicheren Wert für A erhält man aus der empirisch gefundenen Stabilitätsbedingung $\lambda \cdot A = 0,001 \text{ WK}^{-1} \text{ m}$, wobei λ die (zunächst) geschätzte Wärmeleitfähigkeit der Probe bezeichnet.

Insbesondere bei inhomogenen Stoffen und hohen Meßtemperaturen T_m kommt die Messung von λ oft einer (unbeabsichtigten) „Wärmebehandlung“ der Probe gleich. Dies kann zu strukturellen Veränderungen der Probe führen, welche im allgemeinen auch die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen. Hier sollte der Meßwert bei T_m nach einer zwischenzeitlichen Temperaturerhöhung oder -absenkung erneut bestimmt werden.

Schließlich ist zu beachten, daß sich Wärme nicht nur durch Leitung, sondern auch durch Konvektion und Strahlung ausbreiten kann. Den möglichen Einfluß dieser Transportmechanismen auf das Meßergebnis gilt es durch einen geeigneten Meßaufbau entweder auszuschließen oder andernfalls im Rahmen einer Korrektur zu erfassen.

Zahlenwerte der Wärmeleitfähigkeit geben die Tabellen T 3.22 bis T 3.24 in Band 3 sowie die Zusammenstellungen von Blanke (1989), Landolt-Börnstein (1968), (1972) u. (1982), Ebert (1976), Touloukian u. a. (1970/1973), Jamieson u. a. (1975).

Allgemeine Darstellung der Wärmeleitung vgl. Ingersoll u. a. (1948), Jakob (1950), Carslaw u. Jaeger (1959), Baur (1984), Chapman (1967), Müller (1973)

3.4.1.2 Experimentelle Methoden

Wie jede abgeleitete Größe läßt sich auch die Wärmeleitfähigkeit λ nur nach einem indirekten Verfahren bestimmen. Dabei muß ihr Wert aus Messungen solcher anderen physikalischen Größen gewonnen werden, die mit der Meßgröße in einem funktionalen Zusammenhang stehen. Diesen Zusammenhang liefern meistens die beiden Fourierschen Gleichungen (3.52) und (3.53) oder, speziell bei metallischen Proben, auch das Wiedemann-Franz-Gesetz (3.56). Gemäß dem Gleichungssystem (3.52) und (3.53) erhält man die gesuchte Wärmeleitfähigkeit aus einer Temperaturfeld- und einer Wärmemessung. Indes läßt sich die zumeist sehr aufwendige Messung der Wärme auch nicht dadurch umgehen, daß man die gesuchte Wärmeleitfähigkeit nach (3.54) aus der Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Dann muß die kalorische Größe c_p bekannt sein.

Die erste Fourier-Gleichung (3.52) ist formal eine Response-Gleichung*), die sich unmittelbar als Meßprinzip für die Stoffeigenschaft λ lesen läßt: So ist das Temperaturfeld $T(x, y, z, t)$ der Probe definiert zu stören und der daraus resultierende Wärmestrom $\Phi = \Delta Q / \Delta t$ als Response (Antwort) des Systems zu messen. Allerdings ist im Gegensatz zur Zustandsgröße „Temperatur“ der Wärmestrom wegen der „Weg“-Abhängigkeit der Prozeßgröße ΔQ nicht direkt meßbar. Man geht daher im allgemeinen umgekehrt vor, prägt der Probe einen bekannten Wärmestrom auf und mißt die Änderung ihres Temperaturfeldes. Diese Systemantwort folgt der Wärmeleitungsgleichung (3.53), die es für die vorliegende Problemstellung zu lösen gilt. Wegen der mathematischen Schwierigkeiten bei der Analyse mehrdimensionaler Temperaturfelder, beschränkt man sich zweckmäßigerweise auf ein Temperaturfeld, das nur von einer Ortskoordinate abhängt. Dann läßt sich eine der dafür vorliegenden Lösungen von Gl. (3.53) nutzen. Das hat unter anderem noch den Vorteil, daß die Wärmeströmung ebenfalls eindimensional und damit im Experiment leicht kontrollierbar ist.

Für ein eindimensionales Temperaturfeld liegen sechs analytisch geschlossene Lösungen vor, jeweils drei für ein zeitabhängiges und ein zeitunabhängiges Feld (vgl. Tab. 3.11), s. a. Carslaw u. Jaeger (1959). Mit der Entscheidung für einen dieser Ausdrücke ist das Meßverfahren grundsätzlich festgelegt, weil nun der Probekörper nicht mehr beliebig wählbar, sondern als ebene Platte, Hohlzylinder oder Hohlkugel vorgegeben ist. Zur Realisierung eines eindimensionalen Feldes in einem dieser Körper ist das Experiment so zu führen, daß die Wärmeströmung senkrecht zwischen zwei gegenüberliegenden isothermen Oberflächen des Probekörpers erfolgt. Diese Forderung bereitet sowohl bei der ebenen Platte als auch beim Hohlzylinder einige Schwierigkeiten, da diese beiden Körper mathematisch als halbbunendlich gelten, in der Praxis jedoch freie Seitenbeziehungsweise Stirnflächen aufweisen. An diesen Flächen kann der Probekörper Wärme mit der Umgebung austauschen, was zu unerwünschten Randstörungen seines Temperaturfeldes führt. Im Experiment sind daher diese lateralen Flächen auf geeignete Weise (quasi-)adiabatisch abzuschließen.

*) Response = Stoffeigenschaft · Störung

Die Hohlkugel-Anordnung, welche auf Nusselt zurückgeht, benötigt diesen Wärmeschutz natürlich nicht, Nusselt (1909). Damit kommt sie zwar den theoretischen Vorgaben am nächsten, die Schwierigkeiten bei der technischen Realisierung des Meßaufbaus sind jedoch so groß, daß sich dieses Verfahren bisher nicht durchsetzen konnte.

Meßaufbau Mit dem Meßaufbau soll erreicht werden, daß ein nach Betrag und Richtung definierter Wärmestrom der Probe aufgeprägt und die daraus resultierende zeitliche oder örtliche Änderung ihres Temperaturfeldes gemessen werden kann. Dabei ist das für den Meßaufbau ausgewählte mathematische Modell möglichst getreu umzusetzen. Das bedeutet auch, daß für geeigneten Wärmeschutz der gesamten Anordnung zu sorgen ist.

Wärmequelle, -senke und Wärmestrommessung Die beiden wesentlichen Bestandteile des Aufbaus sind die Wärmequelle und die Wärmesenke, zwischen denen sich die Probe oder, bei Fluiden, der Probenbehälter befindet. Im einfachsten Fall sind sie wie der Probekörper selbst als ebene Platten geformt. Der Wärmestrom erfolgt dann homogen in axialer Richtung durch die Probe. Radial nach außen fließt die Wärme bei hohlkugelförmigen oder hohlzylindrischen Probekörpern, in deren Kern eine kugelbeziehungsweise stabförmige Wärmequelle eingebettet ist.

Im allgemeinen wird mit der Kombination aus Wärmequelle und -senke nicht nur die Richtung des Wärmestroms, sondern auch dessen Betrag vorgegeben. Aus diesem Grund setzt man als Wärmequelle bevorzugt eine elektrische Widerstandsheizung ein, da die von ihr aufgenommene, leicht meßbare elektrische Leistung $P = U \cdot I$ vollständig in Wärmeleistung $Q = |\Phi|$ umgewandelt wird. Damit diese Leistung als Wärmestrom verlustfrei auf die Probe gelangt, muß die Wärmequelle bis auf die Kontaktfläche zur Probe thermisch hinreichend gut gegen die Umgebung abgeschirmt sein. Hierzu ist ausreichender Wärmeschutz vorzusehen.

Wenn der Betrag des Wärmestroms nicht an der Quelle, sondern an der Wärmesenke bestimmt werden soll, kann dies mit einem dort an den Flüssigkeitskreislauf angeschlossenen Kalorimeter erfolgen (vgl. ASTM C 201). Dieses Verfahren ist jedoch weitaus weniger verbreitet, weil es apparativ und bedienungstechnisch sehr aufwendig ist.

Eine dritte Form der Wärmestrommessung wird bei Relativverfahren angewendet, zu denen man auch die Messung mit handelsüblichen Wärmestrom-Meßfühlern zählen kann. Hier wird der Wärmestrom zunächst durch die Probe und danach noch durch eine nachgeschaltete Vergleichsprobe mit bekannter Wärmeleitfähigkeit (oder den Meßfühler) geleitet. Aus dem Temperaturabfall an dieser Referenz läßt sich nach Gl. (3.52) der Wärmestrom errechnen. Diese Verfahren sind relativ einfach in der Durchführung. Die Meßunsicherheit ist jedoch im allgemeinen etwa eine Größenordnung schlechter als diejenige, mit der die Vergleichsprobe behaftet ist.

Als Wärmesenke werden umlaufende Flüssigkeiten (Wasser, Alkohole, Kältesolen), Kältebäder oder Gase (Luft, Helium, Stickstoff) verwendet, auch elektrische Widerstandsheizungen sind möglich. Bei instationären Verfahren wird zumeist die thermisch geregelte Umgebung in einem Ofen oder einem Badthermostaten genutzt.

Wärmeschutz Bei einem einwandfreien Meßablauf wird die gesamte von der Wärmequelle erzeugte Joulesche Wärme vollständig an die Probe abgegeben, dann von dieser ohne seitliche Verluste bis zur Wärmesenke weitergeleitet und dort schließlich wieder an die Umgebung zurückgegeben. Dieser Vorgang soll auch bei Probentemperaturen ablaufen können, die sich von derjenigen der Umgebung unterscheiden. So ist nicht nur die Meßeinrichtung als Ganzes gegen einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu

schützen, sondern speziell auch noch die Kombination aus Wärmequelle und Probe an deren freien Oberflächen. Ein effektiver Schutz der Wärmequelle ist unerlässlich, wenn mit diesem Bauteil der Betrag des Wärmestroms durch die Probe vorgegeben wird. Unvermeidliche Verluste sind indes als systematische Meßabweichung zu behandeln und müssen im Rahmen einer Korrektur am Meßergebnis berücksichtigt werden. Die Probe ist gegen seitliche Wärmeverluste zu schützen, um die vorausgesetzte Eindimensionalität ihres Temperaturfeldes zu bewahren. Je nach dem gewählten Temperaturfeld, zeitabhängig oder zeitunabhängig, muß der Wärmeschutz für höchstens einige Minuten aufrechterhalten werden oder aber über mehrere Stunden bis zu einigen Tagen. Dabei sollten die Schutzrichtungen gleichermaßen wirksam sein gegen einen Wärmetransport durch Leitung, Strahlung und Konvektion.

Bei den instationären Verfahren mit ihrem zeitabhängigen Temperaturfeld kann wegen der kurzen Meßdauer generell auf einen apparativ aufwendigen Wärmeschutz verzichtet werden. Die Meßeinrichtung steht zur Temperierung in einem Thermostat, Kryostat oder Ofen. Soll nur die Temperaturleitfähigkeit bestimmt werden, so wird der Betrag des Wärmestroms und damit ein Wärmeschutz der Quelle nicht benötigt. Als Probengeometrie kann man die ebene Platte verwenden, was Vorteile bei der Probenpräparation bringt. Wenn andererseits auch die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen ist, dann wird generell die Hohlzylinderanordnung gewählt. Die Wärmequelle ist dann fast vollständig von der Probe umgeben, und nur an ihren Rändern oder den elektrischen Zuführungen können relativ geringe Verluste auftreten. Diese werden dann bei der Korrektur berücksichtigt. Der (quasi-)adiabatische Abschluß der an ihren Außenflächen (Mantel- und Stirnflächen) vollkommen ungeschützten Probe läßt sich am einfachsten so erreichen, daß die Messung abgebrochen wird, bevor die im Probeninneren erzeugte Temperaturwelle den Rand des Probekörpers erreicht. Sollte die Messung versehentlich länger geführt werden, so erkennt man ein Abweichen von der adiabatischen Randbedingung am signifikant veränderten Verlauf des aufgezeichneten Temperaturganges $T(t)$.

Stationäre Verfahren, die mit einem zeitinvarianten Temperaturfeld im Zustand des thermischen Gleichgewichts ablaufen, stellen weitaus höhere Anforderungen an den Wärmeschutz. Prinzipiell unterscheidet man hierbei zwei verschiedene Arten, den aktiven und den passiven Schutz. Der aktive Wärmeschutz beruht auf der Tatsache, daß jeder Wärmetransport zwischen zwei Körpern mit dem gegenseitigen Temperaturgefälle verschwindet. Man umgibt deswegen den zu schützenden Körper mit einer sogenannten Schutzheizung, die auf dieselbe Oberflächentemperatur wie dieser eingestellt wird. Die Materialien des Schutzheizkörpers und des zu schützenden Körpers sollten annähernd die gleiche Wärmeleitfähigkeit haben. Beide Körper sind durch schmale, möglichst gut isolierende Schichten zu trennen. Mit Hilfe von Temperaturmeßfühlern sind die Oberflächentemperaturen der Schutzheizung möglichst genau auf diejenigen der ihnen gegenüberstehenden Flächen einzuregeln. Wenn der Körper statt einer homogenen Temperaturverteilung einen Temperaturgradienten aufweist, dann benutzt man stattdessen eine Gradientenheizung, die im einfachsten Fall durch ein geeignet beheiztes konzentrisches Rohr realisiert werden kann. Schutz- und Gradientenheizungen sind allerdings konstruktiv sehr aufwendig und ausgesprochen bedienungsintensiv.

Der passive Wärmeschutz beruht darauf, daß alle drei Übertragungsmechanismen von der Größe der Körperoberfläche abhängig sind; Leitung und Konvektion sind zusätzlich vom Transportkoeffizienten des betrachteten Stoffes, also von dessen Wärmeleitfähigkeit λ beziehungsweise von dessen Wärmeübergangskoeffizienten h abhängig. So gilt es einerseits die thermisch zu isolierenden Flächen möglichst klein zu halten, andererseits Materialien mit kleinem Transportkoeffizienten zu wählen, um sie als Wärmedämmung einzusetzen. So wirkt ein passiver Wärmeschutz zwar meist nur selektiv, die Realisierungsmöglichkeiten sind jedoch vielfältiger und letztlich einfacher in der Anwendung. Leitung und Konvektion lassen sich durch Evakuieren des Gehäuses wirksam

vermindern, Metallbleche (Strahlungsschirme) schützen vor dem Strahlungsaustausch. Ferner lassen sich alle schlecht wärmeleitenden Materialien wie Kork, Textilfasern, Kieselgur und Schamotte zur Wärmedämmung einsetzen.

Bei stationärer Versuchsführung hat sich folgender Wärmeschutz bewährt: Das Gehäuse wird im allgemeinen passiv geschützt, während die Wärmequelle durch Schutzheizungen an den Stirnflächen und gegebenenfalls durch einen Schutzheizring an den Seitenflächen aktiv geschützt wird. Die Seitenflächen der Probe können von einer Gradientenheizung umgeben sein oder auch einfach nur von einer passiven Wärmedämmung. Die Geometrie des Probekörpers ist jedoch immer so gewählt, daß sich bei schlechten Leitern ein Formfaktor d/A von kleiner als 10 cm^{-1} und bei guten Leitern ein Formfaktor von mindestens 1000 cm^{-1} ergibt, Childs u. a. (1973). Damit ist ein geeigneter Kompromiß gefunden zwischen einer möglichst kleinen Seitenfläche und einer hinreichend großen Kontaktfläche A zur Wärmequelle und zur -senke.

Temperaturmessung Die Meßvorschrift zur Bestimmung der Temperatur an der Probe ergibt sich aus der zum Meßaufbau gehörenden Lösung der Wärmeleitungsgleichung. Dabei ist zunächst wiederum entscheidend, ob ein zeitunabhängiges oder zeitabhängiges Temperaturfeld bestimmt werden muß. Die Platzierung der Temperaturfühler hängt dann weitgehend von der gewählten Probengeometrie ab.

Im ersten, dem stationären Fall, ist die örtliche Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2(n_2) - T_1(n_1)$ zwischen den beiden Meßstellen (n_1) und (n_2) zur Zeit $t = 0$ (thermisches Gleichgewicht) zu bestimmen. Dies kann mit einer Differenzmessung erfolgen, wozu zweckmäßigerweise ein Thermopaar benutzt wird, oder durch zwei Absolutmessungen.

Im zweiten, dem instationären Fall, ist die zeitliche Temperaturdifferenz $\Delta' T = T_2(t_2) - T_1(t_1)$ zu den beiden Zeiten (t_1) und (t_2) am Ort $n = 0$ zu bestimmen. Dies kann während des Aufheiz- oder des Abkühlvorgangs erfolgen. Es genügt ein unkalibrierter Temperaturfühler, da es sich hier um eine Relativmessung handelt. Im einfachsten Fall wird die eingebettete Wärmequelle (Heizdraht, Heizfolie) simultan als Widerstandsthermometer eingesetzt.

Zur Temperaturmessung werden im allgemeinen Thermopaare oder Widerstandsthermometer (Pt 100 o. ä.) eingesetzt. Diese sind entweder durch feine Bohrungen in den Probekörper eingebracht oder in schmalen Nuten an der Oberfläche verlegt. In jedem Fall muß für einen ausreichenden thermischen Kontakt zur Probe gesorgt werden. Bei hohen Temperaturen lassen sich auch Pyrometer oder IR-Detektoren einsetzen.

Meßverfahren und -geräte Entsprechend dem aufgeprägten Wärmestrom werden die Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in stationäre und instationäre Methoden eingeteilt und diese jeweils wiederum in solche mit radialer oder axialer Symmetrie. Keines dieser Verfahren ist jedoch geeignet, als das beste gelten zu können, da es prinzipiell nicht gelingt, die jeweils gültigen theoretischen Vorgaben umfassend zu erzwingen.

So richtet sich die Wahl des für die gestellte Meßaufgabe optimalen Verfahrens etwa nach folgenden Gesichtspunkten:

Der Aggregatzustand der zu untersuchenden Probe und die verfügbare Geometrie des Probekörpers entscheiden bereits wesentlich über das zu verwendende Gerät. So ist es für eine fluide Probe selbstverständlich, daß sie einerseits zwar einen Behälter benötigt, daß sich andererseits aber die Wärmequelle ohne Schwierigkeiten vollständig in die Probe eintauchen läßt, und so nur geringe Wärmeverluste auftreten können. Letzteres ist für

Festkörper nur mit einem großen präparativen Aufwand zu erreichen. Andernfalls neigen Fluide bei der Messung zu Konvektion. Der (störende) Einfluß dieses Transportphänomens sollte durch apparative Vorkehrungen vermindert oder doch zumindest erkennbar sein, um als Korrektur zum Meßergebnis berücksichtigt werden zu können. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die gewünschte maximale Arbeitstemperatur des Gerätes. Im allgemeinen ist davon auszugehen, daß oberhalb von 800 K ernste thermisch induzierte Probleme bei der Messung auftreten, wie Reaktionen der Probe mit ihrem Behälter einerseits und der Wärmequelle sowie der -senke andererseits, Kontamination oder Oxidation, chemische oder physikalische Änderungen der Probe usw. Ferner steigen bei hohen Temperaturen die Anforderungen an den Wärmeschutz enorm an. Während bei Temperaturen unter 50 K die Wärmeverluste noch zu vernachlässigen sind und im Bereich darüber bis etwa 500 K gut beherrscht werden, können nun signifikante Verluste auftreten, die größtenteils durch Strahlung bedingt sind ($\Phi_{\text{str.}} \propto T^4$).

Die geforderte Meßunsicherheit hängt wesentlich von der Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur und des Wärmestroms ab. Dabei ist die Unsicherheit in der Temperaturmessung geringer bei solchen Verfahren, in denen diese Größe aus einer Relativmessung hervorgeht. Hierbei handelt es sich vornehmlich um instationäre Verfahren. Dieser Vorteil gegenüber den stationären Verfahren wird jedoch dadurch relativiert, daß bei letzteren nur ein Temperaturgradient (∇T) bestimmt werden muß, während bei instationären Verfahren die zweifache Ableitung ($\nabla^2 T$) zu ermitteln ist. Diese Größe ist im allgemeinen um eine Größenordnung ungenauer. Bei der Wahl eines Vergleichsverfahrens ist zu bedenken, daß die Meßunsicherheit mindestens doppelt so groß ist, wie diejenige, mit der die Referenzprobe behaftet ist.

Es gibt nur wenige käufliche Geräte zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, so daß viele Apparate selbstgebaut werden müssen. Bei der Konstruktion ist vor allem zu entscheiden, ob das projektierte Gerät stationär oder instationär arbeiten soll. Wie bereits erwähnt, sind instationäre Geräte sehr viel einfacher aufzubauen und ermöglichen meist nicht nur die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, sondern darüber hinaus auch der Temperaturleitfähigkeit. Allerdings werden ein schnelles Datenerfassungssystem benötigt sowie ein Auswerterechner, der geeignet programmiert sein muß zur Unterstützung der Datenanalyse. Stationäre Verfahren benötigen zwar den weitaus größeren apparativen und bedienungstechnischen Aufwand; ihnen liegt jedoch ein sehr einfaches mathematisches Modell zugrunde. Ferner sind sie im allgemeinen weiter entwickelt als die instationären Verfahren, was sich auch in der umfangreichen Literatur zur Fehlerbetrachtung niederschlägt. So ist ein stationäres Verfahren immer dann das Verfahren der Wahl, wenn eine Standardmethode zum Einsatz bei nicht zu hohen Temperaturen gefordert wird.

Die im folgenden beschriebenen Meßgeräte und -verfahren sind nach ihrer Betriebsart eingeteilt in stationäre und instationäre. Da fast alle guten Wärmeleiter zu den Festkörpern gehören, erscheint dagegen eine Klassifizierung der Meßgeräte nach dem Aggregatzustand ihrer Proben nicht sehr sinnvoll. Die Geräte sind daher weiter unterteilt in solche für gute oder für schlechte Wärmeleiter. Die Grenze zwischen beiden Bereichen ist hier einigermaßen willkürlich bei $\lambda = 5 \text{ WK}^{-1} \text{m}^{-1}$ gezogen worden.

3.4.1.3 Stationäre Meßverfahren

Wegen des einfachen mathematischen Modells, welches der Auswertung der gewonnenen Daten zugrundeliegt, haben sich die stationär arbeitenden Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit schnell durchsetzen können. Dies kommt unter anderem durch die breite Normung der verschiedenen, zu dieser Gruppe gehörenden Methoden zum Ausdruck. Hierunter fallen das absolut messende Plattenverfahren zur Bestimmung von λ an schlechten Wärmeleitern sowie das ebenfalls absolut messende Rohr- und das Vergleichsverfahren, die sich beide auch für gute Leiter einsetzen lassen. Diese drei

Verfahren werden im folgenden mit den davon abgeleiteten Meßinstrumenten vorgestellt. Zusätzlich werden das absolut messende Zylinderverfahren für gut wärmeleitende Feststoffe und das nur für elektrisch leitende Probematerialien geeignete Kohlrusch-Verfahren erläutert. Während beim Rohrverfahren mit einer radialen Wärmeströmung gearbeitet wird, beruhen die vier anderen Verfahren auf einer axialen Strömung. Die zunächst behandelten Zylinder- und Plattenverfahren werden in ihrer Leitfähigkeitsklasse weitaus am häufigsten eingesetzt.

Zylinderverfahren Die Wärmeleitfähigkeit gut wärmeleitender Festkörper wie Metalle und Legierungen wird im allgemeinen nach dem Zylinderverfahren ermittelt. Das Meßprinzip dieses Absolutverfahrens mit axialer Wärmeströmung gleicht demjenigen zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes. Indes wird der zylindrischen Probe anstelle des elektrischen Stroms ein Wärmestrom bekannter Stärke $\Phi = P$ aufgeprägt, und statt des Spannungsabfalls wird der Temperaturabfall $T_1 - T_2$ an zwei Stellen im Abstand d in Wärmestromrichtung gemessen. Die gesuchte Wärmeleitfähigkeit erhält man gemäß Gl. (3.52) aus

$$\lambda = \frac{P}{A} \cdot \frac{d}{T_1 - T_2} \quad (3.57)$$

wobei A die kreisförmige Querschnittsfläche der Probe bezeichnet. Bei der Auswertung von Gl. (3.57) ist unbedingt zu beachten, daß die beiden geometrischen Größen $d = d(T)$ und $A = A(T)$ temperaturabhängig sind. Der Formfaktor d/A der zumeist verwendeten zylindrischen Probekörper sollte nie kleiner als 1000 cm^{-1} sein, Childs u. a. (1973). Quaderförmige Probekörper werden wegen der größeren Schwierigkeiten bei deren Präparation nur sehr selten verwendet.

Einen typischen Meßaufbau zeigt Fig. 3.52, Bode u. Fritz (1958): Die 90 mm lange Probe (a) steht mit ihrer Grundfläche A (Durchmesser 50 mm) aufrecht auf der breiten gekühlten Wärmesenke (c) und wird von der oben aufgesetzten elektrisch betriebenen Wärmequelle (b) beheizt. Damit der von

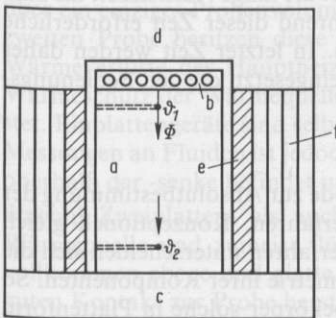


Fig. 3.52 Meßeinrichtung nach dem Zylinderverfahren
a Probe, b Wärmequelle, c Wärmesenke, d Deckelschutzkörper, e beheizbares Schutzrohr, f Wärmedämmung

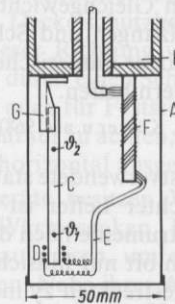


Fig. 3.53 Meßeinrichtung nach dem Zylinderverfahren für tiefe Temperaturen (Stäbchenmethode)
A Meßkammer, B Kryostat, C Probe, D Wärmequelle, E elektrische Zuleitungen, F Kupferstab für Temperaturengleichung, G Wärmesenke (metallische Verbindung der Probe mit dem Kryostaten)

diesem Hauptheizkörper ausgehende Wärmestrom Φ annähernd verlustfrei in die Probe abfließen kann, ist der Deckelschutzkörper (d) über die Quelle gestülpt. Wärmeverluste an der Mantelfläche des Probezylinders werden mit Hilfe des konzentrisch angeordneten beheizbaren Schutzrohres (e) und der äußeren Wärmedämmung (f) klein gehalten. Zur Messung der Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ sind zwei Thermolemente in feinen Bohrungen im Abstand d bis zur Zylinderachse in den Probekörper eingebracht. Die gesamte Meßanordnung wird gewöhnlich in einem Thermostat, Kryostat oder Ofen betrieben, um unterschiedliche Arbeitstemperaturen einstellen zu können.

Das Zylinderverfahren eignet sich insbesondere zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen bei tiefen Temperaturen. Um den Bedarf an Kältemittel klein zu halten, benutzt man bei Temperaturen unter 77 K möglichst kleine, stäbchenförmige Probekörper mit einem Durchmesser von 3 bis 10 mm. Wie Fig. 3.53 zeigt, werden diese im allgemeinen an der dem Kryostaten abgewandten Seite beheizt und an ihrer oberen Stirnfläche vom Kryostaten als thermostatisierter Wärmesenke gekühlt. Die Temperaturdifferenz über der Probe wird mit Halbleiter-Meßfühlern oder Kohlewiderständen ermittelt.

Berman (1951), Rechowicz u. a. (1969)

Wegen seines übersichtlichen Aufbaus und der einfachen Bedienbarkeit hat sich das Zylinderverfahren für Metalle im Temperaturbereich zwischen 4 und 1000 K allgemein durchgesetzt, Hust u. a. (1970). Der Meßbereich der zugehörigen Geräte erstreckt sich oft über das Intervall von 5 bis 500 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$. Die wesentlichen Vorteile des Verfahrens liegen in der geringen Meßunsicherheit, die in der Mitte des bezeichneten Wärmeleitfähigkeits- und Temperaturbereichs etwa 2% bis 0,5% erreichen kann, Küster u. a. (1968). Vorteilhaft ist ferner das einfache mathematische Modell, das der Auswertung der gewonnenen Daten zugrundeliegt. Meßgeräte nach dem Zylinderverfahren lassen sich leicht für eine Simultanbestimmung des elektrischen Widerstandes und des Seebeck-Koeffizienten von metallischen Proben ausrüsten. Mit dem Zusammenhang (3.56) läßt sich die Lorenz-Zahl errechnen.

Der wesentliche Nachteil dieses stationären Verfahrens ist die lange Aufheizzeit bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts und die während dieser Zeit erforderliche stetige Regelung aller Heizungen und Schutzheizungen. In letzter Zeit werden daher zunehmend elektronische oder numerische Regelungen eingesetzt, die den Bedienungsaufwand spürbar vermindern helfen.

Hust u. a. (1970), Golde (1965), Küster u. a. (1968), Taylor (1974)

Plattenverfahren Die meistverwendete stationäre Methode zur Absolutbestimmung der Wärmeleitfähigkeit schlechter Leiter ist das Plattenverfahren. Konzeptionell gleich aufgebaut wie die Meßinstrumente nach dem Zylinderverfahren unterscheiden sich die Plattengeräte von letzteren oft nur hinsichtlich der Geometrie ihrer Komponenten. So werden anstelle der langgestreckten zylindrischen Probekörper solche in Plattenform benutzt. Bei schlechten Leitern bietet diese Form Vorteile sowohl hinsichtlich einer effektiven Einkopplung des Wärmestroms in die (schlecht leitende) Probe als auch bezüglich möglichst geringer lateraler Wärmeverluste. Der Formfaktor d/A des Probekörpers ist immer kleiner als 10 cm^{-1} . Wärmesenke und Wärmequelle sind in ihrer Bauform darauf abgestimmt.

Spezielle Plattengeräte sind nach ISO 2582, ISO 8302 und DIN 52612 genormt. Ein weiterer spezieller Gerätetyp, bei dem zur Wärmestrommessung ein Kalorimeter in den Kühlkreislauf der Wärmesenke eingekoppelt ist, wurde schon frühzeitig mit der ASTM-Norm C 201 vereinheitlicht.

Plattengeräte eignen sich für Messungen sowohl an festen als auch an flüssigen und gasförmigen Stoffen. Für quasihomogene oder poröse Stoffe ist das Plattenverfahren die bestgeeignete Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, wobei mit zunehmender Inhomogenität der Probe entsprechend größere Plattendurchmesser gewählt werden müssen.

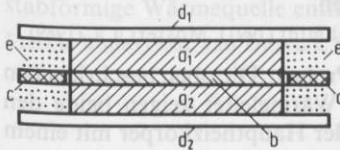


Fig. 3.54 Schematischer Aufbau des Zweiplattengeräts
 a_1, a_2 Proben, b Wärmequelle, c Schutzheizring, d_1, d_2 Wärmesenke, e Wärmedämmung

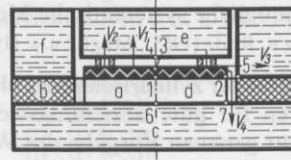


Fig. 3.55 Schematischer Aufbau des Einplattengeräts
 a Probenvolumen, b Wärmedämmung, c Wärmesenke, d Wärmequelle, e Deckelschutzheizkörper, f Ring-Schutzhaube
 V_1 bis V_4 Verlustwärmeströme,
 1 bis 7 Temperaturmeßstellen

Es gibt zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Typen von Plattengeräten, das Zweiplattengerät (Fig. 3.54), welches ausschließlich für Feststoffe verwendet wird und das Einplattengerät (Fig. 3.55) das, je nach Bauform, auch für Fluide geeignet sein kann. Das symmetrisch aufgebaute Zweiplattengerät besitzt eine zentrale Wärmequelle, deren Wärme mit möglichst gleichen Anteilen an die auf beiden Seiten angeordnete Kombination aus jeweils einer Probe und einer Wärmesenke abgegeben werden soll. Um diese Forderung zu erfüllen, müssen unter anderem die beiden Proben möglichst gleichartig sein. Die Wärmequelle ist gegen seitliche Verluste im Spalt zwischen den beiden Proben zumeist noch von einem Schutzheizring umgeben. Wegen der starken Neigung zu Konvektion sind Zweiplattengeräte prinzipiell nicht zur Messung von Fluiden geeignet. Hierfür lassen sich Einplattengeräte einsetzen (vgl. Fig. 3.55), die nur über ein einziges Probenvolumen (a) verfügen, Hammerschmidt (1991). Anstelle der zweiten Probe besitzen diese Geräte einen Deckelschutzheizkörper (e), welcher die Wärmeverluste der Hauptheizung (d) in dieser Richtung vermindern soll. Lateraler Wärmeschutz der Wärmequelle ist auch hier durch einen Schutzheizring (b) gewährleistet. Einplattengeräte sind selbstverständlich auch für Feststoffe einsetzbar; speziell bei Messungen an Fluiden ist jedoch unbedingt darauf zu achten, daß sich die Wärmequelle oberhalb der -senke befindet und das Gerät horizontal ausgerichtet ist.

Sowohl Zweiplatten- als auch Einplattengeräte besitzen Widerstandsheizungen als Wärmequelle und zumeist flüssiggekühlte Wärmesenken. Beide Bauelemente sollen vollkommen ebene und glatte Oberflächen aufweisen, um einen thermisch möglichst guten Kontakt zur Probe herstellen zu können. Nahe ihrer Außenflächen enthalten sie jeweils mehrere Temperaturfühler, mit denen sich die Homogenität des erzeugten Temperaturfeldes kontrollieren läßt. Bei einigen Geräten wird mit diesen auch die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ über (jede) der Probe(n) gemessen. Eine andere Meßmöglichkeit bieten Temperaturfühler, die in Nuten in der Oberfläche der Probe(n) eingebettet sind. Die gesuchte Wärmeleitfähigkeit der Probe ergibt sich nach Gl. (3.57), wobei auch hier auf die Temperaturabhängigkeit der geometrischen Größen d und A zu achten ist.

Plattengeräte sind meistens für einen bestimmten Temperaturbereich innerhalb von etwa 80 K bis höchstens etwa 800 K konstruiert. Ihr Meßbereich liegt normalerweise unter

$5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und kann durch konstruktive Maßnahmen bis unter $10 \text{ mWK}^{-1}\text{m}^{-1}$ ausgedehnt werden. Die Unsicherheit erreicht Werte bis zu 2%. Der wesentliche Nachteil dieser Geräte liegt, wie bei allen anderen stationär arbeitenden Instrumenten, in der langen Aufheizzeit. Vorteilhaft ist das einfache Auswerteverfahren; außer der Heizleistung müssen nur Basisgrößen gemessen werden. Ferner existiert eine umfangreiche Literatur über mögliche systematische Meßabweichungen.

Bode (1980), Fritz u. Bode (1965), Maglić u. a. (1984), Hammerschmidt (1991), Mostert u. a. (1989)

Vergleichsverfahren für zylindrische oder plattenförmige Proben Die oben beschriebenen Absolutverfahren für gute beziehungsweise schlechte Wärmeleiter zeigen beide den Nachteil, daß zur genauen Vorgabe des Wärmestroms der Hauptheizkörper mit einem effektiven Wärmeschutz versehen werden muß. Dieser große apparative wie bedienungstechnische Aufwand kann fortfallen, wenn der Wärmestrom nicht an der Wärmequelle, sondern an einer Referenzprobe bestimmt wird. Deren Wärmeleitfähigkeit muß bekannt und ähnlich derjenigen der eigentlichen Probe sein. Dieser ist dann die formgleiche Referenzprobe nachgeschaltet, so daß sie annähernd vom gleichen Wärmestrom durchflutet wird. Der Betrag des Wärmestroms läßt sich nun aus einer Messung der Temperaturdifferenz über der Vergleichsprobe mit Hilfe von Gl. (3.57) errechnen. Dieses Verfahren ist überaus einfach in der Bedienung, allerdings weniger genau als die beschriebenen Absolutverfahren.

Die Unsicherheit von Relativverfahren ist gewöhnlich mindestens doppelt so groß wie diejenige, mit welcher die Vergleichsprobe behaftet ist. Diese Probe sollte wegen einer möglichen Drift durch Alterung in konstanten Zeitabständen nachkalibriert werden.

Zwei mögliche Bauformen für Meßgeräte nach dem Vergleichsverfahren gehen aus den Fig. 3.56 und 3.57 hervor. Für das Plattengerät nach Fig. 3.57 gilt:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{\vartheta'_1 - \vartheta'_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2} \quad (\vartheta = T + 273,15)$$

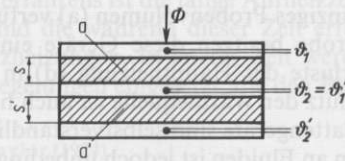
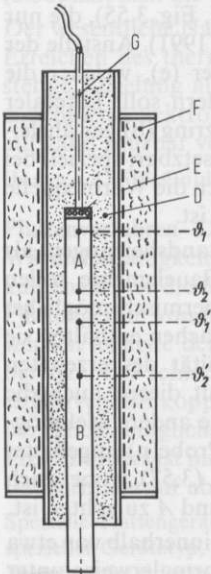


Fig. 3.57 Meßeinrichtung nach dem Vergleichsverfahren für schlechte Wärmeleiter (schematisch)
a Probe, a' Referenzprobe (ϑ , ϕ , s: siehe Text)

Fig. 3.56 Meßeinrichtung nach dem Vergleichsverfahren für gute Wärmeleiter
A Probe, B Referenzprobe, C Wärmequelle, D, F Wärmedämmung, E Außenheizung, G elektrische Zuleitungen

Hierin bezeichnen λ' , s' und ϑ' die Wärmeleitfähigkeit sowie die Dicke der Vergleichsplatte und die an dieser gemessene Temperatur in °C.

Die beiden im Bild vorgestellten Instrumente arbeiten mit axialer Wärmeströmung. Eine radiale Strömung läßt sich ebenso für Relativmessungen einsetzen, wenn die zu untersuchende Probe ringförmig von der Referenz umgeben ist und in ihrem Kern eine stabförmige Wärmequelle enthält (zu Vergleichsverfahren s. a. DIN 51908).

Fritz u. Bode (1960), van Dusen u. Shelton (1934)

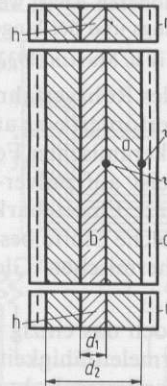


Fig. 3.58

Meßeinrichtung nach dem Rohrverfahren (schematisch)

a Probe (Hohlzylinder), b Wärmequelle (Stab, Rohr), c Wärmesenke, h Schutzheizung, r Ring-Schutzheizung

Rohrverfahren Meßgeräte nach dem Rohrverfahren (Fig. 3.58) enthalten eine stabförmige Wärmequelle (b), die in dem hohlzylindrischen Probekörper (a) konzentrisch eingebettet ist. Eine ebenso geformte Außenheizung (c) dient als Wärmesenke. Schutz- und Ringschutzheizungen (h, r) an den Zylinderenden können die bei geeigneter Wahl der Zylinder-Abmessungen ohnehin geringen seitlichen Wärmeverluste weiter reduzieren. Allgemein gilt, daß ab einem Wert von 12 für das Verhältnis von Zylinderlänge l zu dessen Außendurchmesser d_2 die genannten Schutzheizungen entfallen können, ohne daß es zu signifikanten systematischen Meßabweichungen bei der Bestimmung von λ kommt. Die gesuchte Wärmeleitfähigkeit folgt aus

$$\lambda = \frac{\Phi}{2\pi l} \cdot \frac{\ln(d_2/d_1)}{T_1 - T_2}$$

Die absolut messenden Geräte nach dem Rohrverfahren (vgl. DIN 52613) eignen sich gleichermaßen für schlechte wie auch für gute Wärmeleiter, Moeller (1970). Der weite Meßbereich von etwa $200 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bis hinab zu $10^{-2} \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ ist zum einen auf die große Kontaktfläche zwischen dem Probekörper und der Wärmequelle/-senke sowie zum anderen auf die im Vergleich hierzu kleinen Seitenflächen der langgestreckten Probe zurückzuführen. Diese beiden geometrischen Eigenschaften ergeben nicht nur eine gleichförmige radialsymmetrische Wärmestromverteilung in der Probe, sondern schützen auch vor größeren seitlichen Wärmeverlusten, insbesondere durch Strahlung. Letzteres macht dieses Verfahren geeignet zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bis zu Temperaturen von 2600 K. Die Meßunsicherheit beträgt bei Zimmertemperatur etwa 3% und steigt bis auf 15% bei der angegebenen maximalen Arbeitstemperatur, Maglič u. a. (1984).

Eine Variante des Rohrverfahrens besteht darin, daß die Anordnung von Wärmequelle und -senke vertauscht wird. Die rohrförmige Wärmesenke befindet sich dann im Kern der von außen beheizten Probe. Durch das Rohr, das auch Teil eines Kalorimeters sein kann, Chow (1948) läßt man eine umlaufende Kühlflüssigkeit strömen. Dieses Verfahren hat sich besonders bewährt zur Messung von λ bei tiefen Temperaturen (Kühlung mit flüssiger Luft).

Eine weitere Variante liegt vor, wenn anstelle des stabförmigen Hauptheizkörpers ein dünner Heizdraht eingesetzt wird. Dieser wird in der Längsachse eines Rohres ausgespannt, das mit dem pulverförmigen oder fluiden Probematerial gefüllt ist. Dieses stationäre Heizdrahtverfahren wird im Gegensatz zu seiner instationären Abart wegen des starken Temperaturgefälles am Heizdraht als Folge des Temperatursprungs und der langen Aufheizdauer nur sehr wenig eingesetzt.

Mittenbühler (1962), Kannuliuk u. Martin (1933), Eucken u. Schröder (1939), Maglić u. a. (1984)

Der wesentliche Nachteil des Rohrverfahrens erwächst aus der ansonsten thermisch so effektiven Bauform. Diese erfordert eine aufwendige Präparation des (festen) Probekörpers, die insbesondere bei keramischen Feststoffen äußerst schwierig werden kann. So bleibt das Verfahren zumeist auf pulver- oder faserförmige Materialien beschränkt, Flynn (1963). Auch die gute Einsetzbarkeit dieses stationären Verfahrens bei hohen Temperaturen bleibt auf solche Stoffe beschränkt, die während der langen Aufheizzeit bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts nicht zu Kontamination oder Zersetzung neigen.

Das Rohrverfahren ist jedoch das einzig mögliche Verfahren zum Einsatz an Rohren (vgl. ISO 8497). Die Wärmeleitfähigkeit (oder insbesondere der Wärmewiderstand $R = \Delta T / \Phi$) von thermisch isolierten Rohren ist beispielsweise eine wichtige Kenngröße zur Auslegung von Fernheizungen.

Kohlrausch-Verfahren (direct-heating method) Alle oben beschriebenen Meßgeräte benötigen eine äußere Wärmequelle, um der Probe einen nach Richtung und Betrag bekannten homogenen Wärmestrom aufprägen zu können. Einige der genannten Nachteile der Geräte resultieren aus diesem Konstruktionsmerkmal, wie beispielsweise lange Aufheizzeiten bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts, der Bedarf an relativ großen Probekörpern sowie die Begrenzung auf nicht zu hohe Arbeitstemperaturen.

Die aufgezeigten Mängel lassen sich zumindest für elektrisch leitende Probematerialien überwinden. Diese Materialien, im allgemeinen handelt es sich um Metalle und deren Legierungen, können durch Aufprägen eines hinreichend starken elektrischen Stroms zur schnellen Selbstaufheizung (direct heating) gebracht werden. Für diese Form der „inneren“ Wärmestromerzeugung genügen schon relativ kleine Probekörper, die sich vergleichsweise schnell in ein thermisches Gleichgewicht überführen lassen, selbst bei Temperaturen um 3000 K. Da der weitere Meßaufbau sehr einfach und damit leicht überschaubar gehalten werden kann, ermöglicht das Kohlrausch-Verfahren einfache und schnelle Messungen.

Kohlrausch (1900), Jaeger u. Diesselhorst (1900), Maglić u. a. (1984)

Das dem Kohlrausch-Verfahren zugrundeliegende physikalische Modell geht davon aus, daß sich die elektrischen Isopotentiallinien in vergleichbarer Weise auf der Probe verteilen wie die Isothermen. Allerdings erhält man als Meßergebnis mit dem Wert für $(\lambda \cdot \rho)$ nur das Produkt aus Wärmeleitfähigkeit λ und dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ .

Vom Kohlrausch-Verfahren sind zahlreiche unterschiedliche Modifikationen bekannt, die sich im wesentlichen hinsichtlich der Wärmeströmung (radial oder axial) unterschei-

den, Powell u. a. (1967) Flynn u. Tye (1969). Die weiteste Verbreitung haben Geräte gefunden, die mit einer axialen Strömung arbeiten. Ein derartiger Meßaufbau ist in Fig. 3.59 dargestellt. Er eignet sich sowohl für drahtförmige Proben (Durchmesser 0,5 bis 4 mm, $l = 70$ bis 200 mm) als auch für Stäbe und Rohre (Durchmesser 10 bis 20 mm, $l = 100$ bis 500 mm).

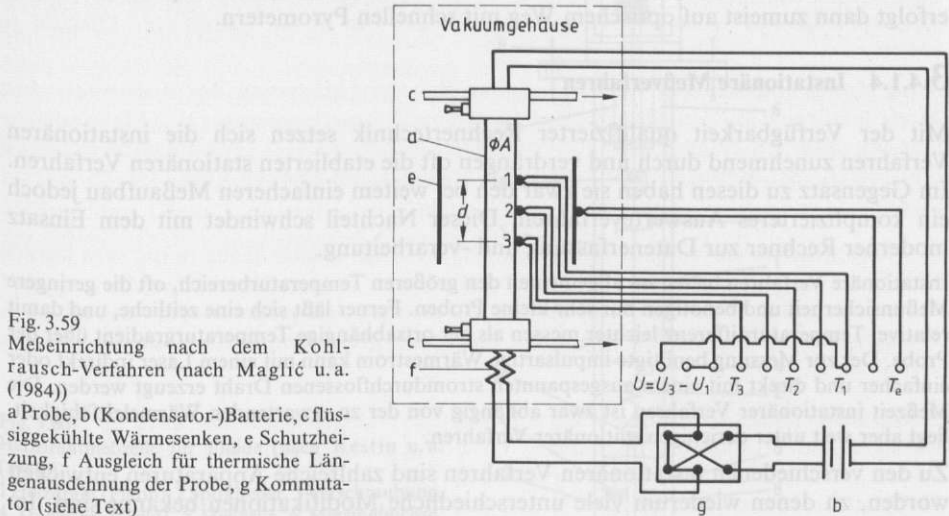


Fig. 3.59

Meßeinrichtung nach dem Kohlrusch-Verfahren (nach Maglič u. a. (1984))

a Probe, b (Kondensator-)Batterie, c flüssiggekühlte Wärmesenken, e Schutzheizung, f Ausgleich für thermische Längenausdehnung der Probe, g Kommutator (siehe Text)

Die Probe (a) ist in Serie geschaltet mit dem Kommutator (g) sowie mit der (Kondensator-) Batterie (b) oder einer anderen geeigneten Starkstromquelle. Die Batterie speist einen elektrischen Strom I in die Probe ein, der stark genug ist, letztere auf die gewünschte Arbeitstemperatur T_2 aufzuheizen. Im Experiment fließt die längs der Probe erzeugte Joulesche Wärme zu den beiden thermostatisierten Endstücken ab, wo sie von flüssiggekühlten Wärmesenken (c) aufgenommen wird. Zur Verminderung des Wärmeverlustes durch Konvektion befindet sich die Probe in einem evakuierten Gehäuse. Strahlungsverluste werden mit Hilfe der externen Schutzheizung (e) minimiert. Diese umgibt die Probe konzentrisch in Form eines Strahlungsschirms, der möglichst nahe an die Temperatur T_2 der Probe geregelt wird. Da sowohl ein Temperatur- als auch ein Spannungsabfall U längs der Probenhauptachse gemessen werden muß, verwendet man zweckmäßigerweise Thermoelemente, mit denen sich die beiden Meßaufgaben gleichzeitig erfüllen lassen. Diese Meßfühler sind symmetrisch zur Stabmitte an den drei Stellen „1“, „2“ und „3“ angebracht. Unter der Annahme, daß sowohl die elektrische als auch die thermische Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen T_2 und $(T_2 + T_3)/2$ konstant ist, gilt:

$$\lambda \cdot \rho = \frac{(U_3 - U_1)^2}{4[2T_2 - (T_1 + T_3)]}$$

Den spezifischen elektrischen Widerstand ρ erhält man gemäß:

$$\rho = \frac{A}{d} \cdot \frac{U}{I}$$

Hierin bezeichnet der Quotient A/d den inversen Formfaktor der Probe.

Neben der direkten Beheizung der Probe liegt ein weiterer Vorteil der beschriebenen Kohlrusch-Apparatur darin, daß sie sich zur Simultanmessung verschiedener thermophysikalischer Größen eignet. Hierfür steht ein weiter Temperaturbereich von etwa

400 bis 3000 K zur Verfügung. Der Meßbereich für die Wärmeleitfähigkeit reicht von 10 bis 200 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei einer Unsicherheit, die je nach Temperatur, zwischen 2% und 10% liegt, Maglič u. a. (1984).

Das Kohlrausch-Verfahren läßt sich ebenso für sehr schnelle instationäre Messungen einsetzen. Dabei können die seitlichen Wärmesenken entfallen; die Temperaturmessung erfolgt dann zumeist auf optischem Weg mit schnellen Pyrometern.

3.4.1.4 Instationäre Meßverfahren

Mit der Verfügbarkeit qualifizierter Rechnertechnik setzen sich die instationären Verfahren zunehmend durch und verdrängen oft die etablierten stationären Verfahren. Im Gegensatz zu diesen haben sie zwar den bei weitem einfacheren Meßaufbau jedoch ein komplizierteres Auswerteverfahren. Dieser Nachteil schwindet mit dem Einsatz moderner Rechner zur Datenerfassung und -verarbeitung.

Instationäre Verfahren bieten im allgemeinen den größeren Temperaturbereich, oft die geringere Meßunsicherheit und benötigen nur sehr kleine Proben. Ferner läßt sich eine zeitliche, und damit relative, Temperaturdifferenz leichter messen als der ortsabhängige Temperaturgradient über der Probe. Der zur Messung benötigte impulsartige Wärmestrom kann mit einem Laser indirekt oder einfacher und direkt mit einem ausgespannten stromdurchflossenen Draht erzeugt werden. Die Meßzeit instationärer Verfahren ist zwar abhängig von der zu erwartenden Wärmeleitfähigkeit, liegt aber weit unter derjenigen stationärer Verfahren.

Zu den verschiedenen instationären Verfahren sind zahlreiche Apparaturen entwickelt worden, zu denen wiederum viele unterschiedliche Modifikationen bekannt sind. Im folgenden werden zwei charakteristische Verfahren vorgestellt, die weitaus am häufigsten eingesetzt werden, das Heizdrahtverfahren, das in einer jeweils spezifischen Anordnung für Fluide wie auch für schlecht leitende Feststoffe einzusetzen ist, sowie das Laser-Impuls-Verfahren, mit dem die Temperaturleitfähigkeit von Feststoffen ermittelt wird.

Heizdrahtverfahren Das (instationäre) Heizdrahtverfahren stellt eine Weiterentwicklung des stationären Rohrverfahrens dar, die im wesentlichen durch den Austausch des stabförmigen Hauptheizkörpers gegen einen dünnen, in der Probe ausgespannten Widerstandsdraht erreicht wurde. In einer dem jeweiligen Aggregatzustand angepaßten Konfiguration läßt sich diese Methode sowohl auf feste Stoffe als auch auf Fluide anwenden. Für die letztgenannte Stoffklasse ist es das Verfahren der Wahl.

Heizdrahtverfahren für Fluide Zum Heizdrahtverfahren für Fluide existieren verschiedene Gerätevarianten entweder mit einem oder mit zwei in das Probenfluid eingetauchten Metalldrähten. In der Standardversion (Fig. 3.60) ist ein sehr dünner Platindraht ($2 \cdot r_1 = 10$ bis $0,7 \mu\text{m}$) in der Längsachse einer zylindrischen Glas- oder Metallzelle ausgespannt, Kestin u. a. (1988). Die Zelle befindet sich zur Messung in einem Ofen, einem Thermostaten oder einem Kryostaten. Der Draht, welcher vollständig vom Probenfluid benetzt sein muß, dient gleichzeitig als Wärmequelle und als Widerstandsthermometer. Zur Messung wird ein Stromimpuls mit einer Dauer von etwa 10 bis 100 Sekunden, möglichst bei konstanter spezifischer Leistung $P' = U \cdot I/l$, dem Draht der Länge l aufgeprägt. Dabei erwärmt sich dieser um einige Zehntel Kelvin. Der resultierende Temperaturgang seines elektrischen Widerstandes wird simultan aufgezeichnet und ergibt nach erfolgter Umrechnung die Drahttemperatur $T(r_1, t)$ als Funktion der Meßzeit $\ln(t)$. Die gesuchte Wärmeleitfähigkeit erhält man

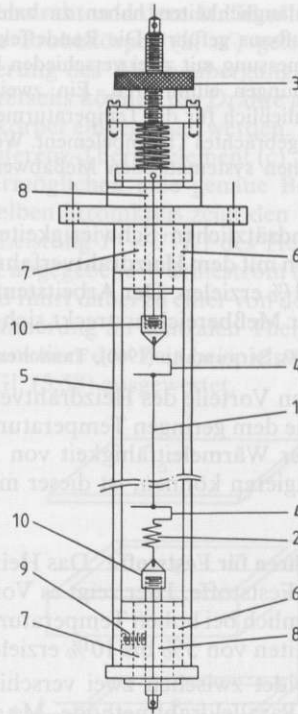


Fig. 3.60
Heizdrahtmeßzelle für Fluide (nach Kestin u. a.
(1988))
1 Heizdraht (Platin), 2 Spiralfeder, 3 Verschraubung,
4 Tragbügel (Gold), 5 Meßzelle, 6 Messingbuchse,
7 Drahtdurchführung, 8 Polklemme, 9 isolierte Ver-
schraubung, 10 Konus

schließlich aus:

$$\lambda = \frac{P'}{4\pi S} \quad S = \frac{T_2 - T_1}{\ln(t_2/t_1)} \quad N = S \cdot \ln \frac{4a}{0,5772 \cdot r_1^2} \quad (3.58)$$

N bezeichnet den Achsenabschnitt und S die Steigung des linearen Teils der Meßkurve $T = T(\ln t)$ zwischen den beiden Punkten $T_1(t_1)$ und $T_2(t_2)$. Mit den der Meßkurve entnommenen Werten für die Steigung und den Achsenabschnitt kann zusätzlich zur Wärmeleitfähigkeit die Temperaturleitfähigkeit a des untersuchten Fluids ermittelt werden.

Wie jedes andere instationäre Experiment, ist auch dieses abzurechnen, bevor die Front der Temperaturwelle die Behälterwand erreicht hat, um die geforderten (quasi-) adiabatischen Randbedingungen einzuhalten. Der späteste Zeitpunkt zum Abbruch kann durch ein Abweichen der Meßkurve in die Horizontale markiert sein. Ein anderer Grund für diese deutliche Abweichung vom linearen Verlauf kann aber auch durch einsetzende Konvektion im Probenfluid gegeben sein.

Mit dem beschriebenen Aufbau läßt sich das zugrundeliegende mathematische Modell einer unendlich langen, linienförmigen Heizquelle konstanter Heizleistung, eingebettet in ein isotropes homogenes und inkompressibles Medium, nur unzureichend erfüllen, Carslaw u. Jaeger (1959). Daraus resultieren in der Praxis zahlreiche systematische Meßabweichungen, die bedingt sind durch Randeﬀekte an den Drahtenden, durch den Temperatursprung, den endlichen Drahtdurchmesser, die nichtverschwindende Wärmekapazität des Drahtes, das endliche Probenvolumen usw.

Alle diese Unzulänglichkeiten haben zu zahlreichen Modifikationen des oben behandelten einfachen Meßaufbaus geführt. Die Randeffekte an den Drahtenden lassen sich beispielsweise durch Differenzmessung mit zwei verschieden langen (Verhältnis etwa 1:5), sonst aber gleichen Heizdrahtanordnungen eliminieren. Ein zweiter im Fluid ausgespannter Draht kann auch gesondert ausschließlich für die Temperaturmessung verwendet werden, ähnlich wie ein an der Behälterwand angebrachtes Thermoelement. Weitere Variationen sowie eine vollständige Betrachtung der möglichen systematischen Meßabweichungen sind in der einschlägigen Literatur zu finden.

Trotz der grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Umsetzung des mathematischen Modells läßt sich mit dem Heizdrahtverfahren bei Zimmertemperatur eine Meßunsicherheit von unter 1% erzielen. Der Arbeitstemperaturbereich liegt gewöhnlich zwischen 80 und 1800 K; der Meßbereich erstreckt sich von 0,002 bis zu etwa $5 \text{ WK}^{-1} \text{m}^{-1}$.

Jackson u. a. (1978), Straumann (1960), Tauscher (1968)

Die wesentlichen Vorteile des Heizdrahtverfahrens für Fluide liegen in der sehr kurzen Meßdauer sowie dem geringen Temperaturanstieg im Draht während der Messung. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Elektrolyten oder Materialien, die mit dem Platindraht reagieren können, ist dieser mit einem geeigneten chemischen Überzug zu versehen.

Heizdrahtverfahren für Feststoffe Das Heizdrahtverfahren eignet sich auch für schlecht wärmeleitende Feststoffe. Hier zeigt es Vorteile gegenüber dem stationären Plattenverfahren, vornehmlich bei hohen Temperaturen (vgl. DIN 51046, ISO 8894). Es lassen sich Meßunsicherheiten von 5% bis 10% erzielen. Taylor (1974), Parker u. a. (1961).

Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Heizdrahtanordnungen, der Kreuzdraht- und der Paralleldrahtmethode, Maglič u. a. (1984), Gillam u. a. (1955). Bei der Kreuzdrahtanordnung (Fig. 3.61) sind zwei Drähte aus unterschiedlichen Metallen rechtwinklig zueinander ausgespannt und am Kreuzungspunkt (b) zu einem Thermo-

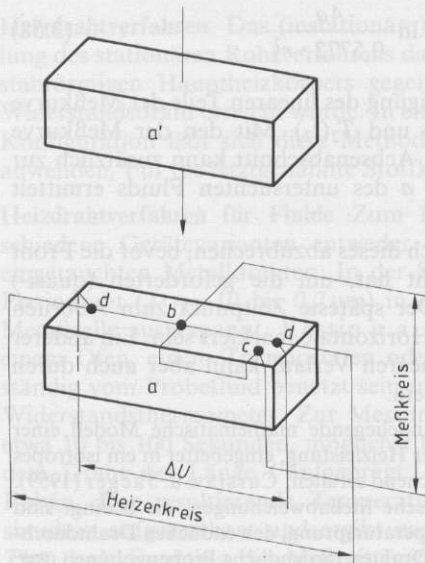


Fig. 3.61
Meßeinrichtung nach dem Kreuzdrahtverfahren
(nach Maglič u. a. (1984))
a, a' Proben, b Thermoelement, c Referenz-Thermo-
element, d Potentialabgriffe

ment verschweißt. Dieses Kreuz aus dem Heizdraht und dem Meßdraht wird zwischen zwei möglichst gleichartige, quaderförmige Probekörper (a, a') gelegt, die danach aufeinander gedrückt werden. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs einerseits und Verminderung des Strahlungsverlustes andererseits können die Drähte auch in entsprechend geschnittene Nuten in einen der Probekörper eingegossen werden. In der Nähe des Randes der Probekörper befindet sich das Referenz-Thermoelement (c). Zwei Potentialabgriffe (d) am Heizdraht im Abstand l ermöglichen eine genaue Bestimmung des Spannungsabfalls U ; ein Amperemeter im selben Stromkreis zeigt den Heizstrom I an (vgl. Fig. 3.62). Die spezifische elektrische Leistung $P' = U \cdot I / l$ des Heizdrahtes sollte möglichst konstant sein. Der vom Heizdraht abgegebene Wärmestrom ($\Phi' = P' = 10$ bis 500 W m^{-1}) breitet sich in den Proben aus und führt dabei zu einer von der Wärmeleitfähigkeit der Proben abhängigen Temperaturänderung im zentralen Thermoelement des Meßdrahtes. Diese Temperatur wird als Funktion der Zeit beispielsweise mit einem x, t -Schreiber (c) aufgezeichnet und gemäß Gl. (3.58) ausgewertet.

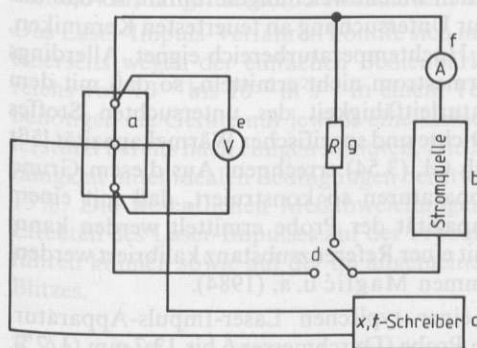


Fig. 3.62 Stromlaufplan zum Kreuzdrahtverfahren
a Probe, b Stromquelle, c x, t -Schreiber,
d Schalter, e Voltmeter, f Amperemeter,
g Widerstand

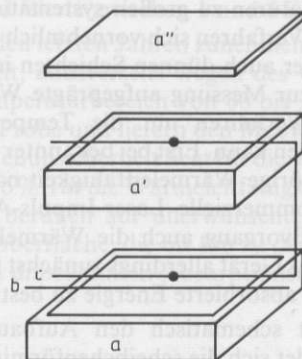


Fig. 3.63 Meßeinrichtung (schematisch) nach dem Paralleldrahtverfahren (nach Maglić u. a. (1984))

a Behälter für pulverförmige Proben mit Rahmen (a') und Deckel (a''), b Heizdraht, c Meßdraht mit Thermoelement

Fig. 3.63 zeigt die Paralleldrahtanordnung; hier zur Messung an einem Pulver im quaderförmigen Probenbehälter (a) im Rahmen (a') und Deckel (a''). Der Heizdraht (b) ist wiederum längs der Proben-Mittellinie ausgespannt, der Meßdraht (c) verläuft parallel dazu in einem Abstand von typisch 15 mm. Letzterer bildet in der Mitte ein Thermoelement. Im Gegensatz zur Kreuzdrahtanordnung befindet sich nun das Referenz-Thermoelement nicht am Rand der Probekörper, sondern in einem Eisbad zur Absolutmessung. Die gesuchte Wärmeleitfähigkeit erhält man nach:

$$\lambda = \frac{P'}{4\pi} \cdot \frac{-\text{Ei}\left(\frac{-r^2}{4at}\right)}{T}$$

Hierin bezeichnet „Ei“ das Exponentialintegral, welches als Funktion von $T(t_2)/T(t_1)$ tabelliert vorliegt.

Die Dauer des Experiments richtet sich nach der zu erwartenden Wärmeleitfähigkeit der Probe. Sie liegt im Bereich zwischen 2500 s für $\lambda = 0,1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und 65 s für $\lambda = 25 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Diese beiden Leitfähigkeiten markieren gleichzeitig die Grenzen des Meßbereichs des Heizdrahtverfahrens bei Feststoffen.

Laser-Impuls-Verfahren Alle bisher beschriebenen instationären Verfahren arbeiten mit einem elektrisch betriebenen Hauptheizkörper. Dieser muß zur Wärmeübertragung im direkten mechanischen Kontakt mit dem Probekörper stehen. Beim Laser-Impuls-Verfahren hingegen wird ein von der Probe abgesetzter Laser als Wärmequelle verwendet. Damit entfallen zunächst einige charakteristische Nachteile der anderen Verfahren, wie beispielsweise der thermische Übergangswiderstand zwischen Probe und Wärmequelle (auch der Temperatursprung), Randeffekte an den Enden von Heizdrähten oder -folien, deren nichtverschwindende Wärmekapazität, Strahlungsverluste und Kontamination der Probe. Diese Unzulänglichkeiten können vor allem bei hohen Arbeitstemperaturen zu großen systematischen Meßabweichungen führen, so daß das Laser-Impuls-Verfahren sich vornehmlich zur Untersuchung an feuerfesten Keramiken, Laminaten oder auch dünnen Schichten im Hochtemperaturbereich eignet. Allerdings läßt sich der zur Messung aufgeprägte Wärmestrom nicht ermitteln, so daß mit dem Laser-Impuls-Verfahren nur die Temperaturleitfähigkeit des untersuchten Stoffes bestimmt werden kann. Erst bei bekannter Dichte und spezifischer Wärmekapazität läßt sich die zugehörige Wärmeleitfähigkeit nach Gl. (3.54) errechnen. Aus diesem Grund sind einige kommerzielle Laser-Impuls-Apparaturen so konstruiert, daß mit einem separaten Meßvorgang auch die Wärmekapazität der Probe ermittelt werden kann. Hierzu muß das Gerät allerdings zunächst mit einer Referenzsubstanz kalibriert werden, um die jeweils absorbierte Energie zu bestimmen Maglič u. a. (1984).

Fig. 3.64 zeigt schematisch den Aufbau einer typischen Laser-Impuls-Apparatur. Danach befindet sich die scheibchenförmige Probe (Durchmesser 6 bis 12,7 mm (1/2"), $d = 1$ bis 10 mm) in einem Ofen, den ein Gehäuse dicht umschließt. Dieses ist zur Messung evakuiert oder mit einem Schutzgas gefüllt, um eine Kontamination oder ein schnelles Verdampfen der Probe bei hohen Arbeitstemperaturen zu verhindern. Durch ein Fenster wird ein möglichst gleichförmiger Laserblitz ($\Delta t \approx 500 \mu\text{s}$) auf die Vorderseite der Probe

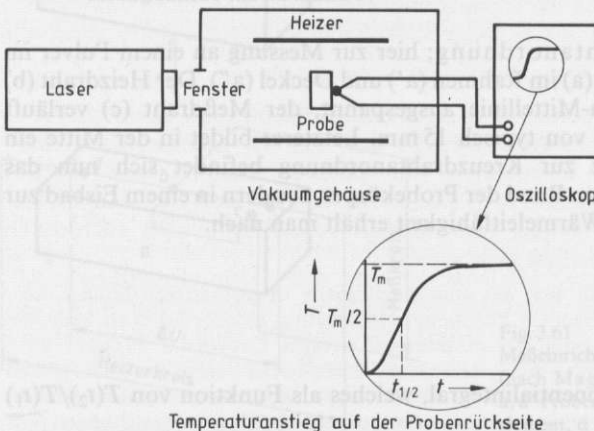


Fig. 3.64
Meßeinrichtung (schematisch) nach dem Laser-Impuls-Verfahren (nach Maglič u. a. (1984))
Ausschnitt: Diagramm eines typischen Temperaturanstiegs der Probenrückseite

fokussiert, wo die eingestrahlte Leistung in einer dünnen Oberflächenschicht absorbiert wird. Die derart erzeugte Wärme breitet sich in der Probe nach allen Richtungen gleichmäßig aus, erreicht aber deren Rückseite noch bevor sie an den Seitenflächen anlangt. An der Rückseite befindet sich ein Thermoelement, das den für die Temperaturleitfähigkeit a des untersuchten Materials charakteristischen Temperaturanstieg mißt. Diese Aufgabe kann bei hohen Temperaturen auch von einem Pyrometer oder einem Infrarot-Detektor wahrgenommen werden. Die gesuchte Temperaturleitfähigkeit bestimmt man aus der Dicke d der Probe und der charakteristischen Zeit $t_{1/2}$. Damit ist diejenige Zeitspanne gemeint, in welcher die Temperatur der rückseitigen Oberfläche die Hälfte ihres Maximalwertes erreicht (vgl. Fig. 3.64):

$$a = C \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}}$$

$C = 0,1388 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ist eine Konstante. Die „Halbwertszeit“ $t_{1/2}$ sollte nach einer Meßdauer von 0,04 bis längstens 0,25 s erreicht sein und Werte zwischen 1 und 5 K zeigen.

Das Laser-Impuls-Verfahren konnte sich in den letzten Jahren zunehmend durchsetzen, einerseits wegen der einfachen Bedienbarkeit, andererseits wegen der weiten Meßbereichs von 10^{-6} bis $10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 80 bis 3300 K. Ferner benötigen die Geräte nur jeweils eine kleine Probe und liefern den Meßwert rechnerunterstützt bereits nach einigen Minuten. Die Meßunsicherheit liegt für die Temperaturleitfähigkeit unter idealen Bedingungen bei etwa 5%, für die Wärmeleitfähigkeit bei 10% bis 15%. Die wesentlichen Meßabweichungen beruhen auf unerwünschten thermischen Effekten des Laser-Impulses auf der Probenoberfläche, die bis hin zu deren Zerstörung führen können sowie auf der im allgemeinen unbekanntem Absorptionstiefe des Laser-Blitzes.

3.4.2 Diffusion (M. Jescheck)

3.4.2.1 Bestimmungsgleichungen für den Transportkoeffizienten

Die Diffusion beschreibt den Stofftransport. Vorgänge dieser Art befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, das System geht erst in den Gleichgewichtszustand über, wenn sich die „treibenden Kräfte“ abgebaut haben, Jäckle (1978).

Nach dem Prinzip der Erhaltung der Masse kann die Kontinuitätsgleichung mit der orts- und zeitabhängigen Teilchenzahldichte $n_i(\mathbf{r}, t)$ und der Teilchenstromdichte \mathbf{j}_i in der Form angegeben werden:

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_i = 0. \quad (3.59)$$

Sie gilt für das ruhende Gas (mittlere Teilchengeschwindigkeit $\mathbf{w} = 0$) und für jede am Transportvorgang beteiligte Teilchensorte $i = 1, \dots, k$. Mit der Wahl des lokalen Bezugssystems, in dem die mittlere Teilchengeschwindigkeit verschwindet, ist die Bedingung verknüpft, daß gleichviele Teilchen eine Fläche senkrecht zur Diffusionsrichtung von beiden Seiten passieren müssen, d. h.:

$$\sum_{i=1}^k \mathbf{j}_i = 0$$

siehe Jost (1960), Jost u. Hauffe (1972), Waldmann (1958), Hirschfelder u. a. (1967).

Die Diffusion läuft im molekularen Maßstab ab und ist in die Statistische Mechanik von Nichtgleichgewichtssystemen einzuordnen. Darauf aufbauend wurden die Transporttheorien für die drei Aggregatzustände mehr oder weniger weit entwickelt. Für die Beschreibung der Diffusion in Gasen steht eine leistungsfähige Theorie zur Verfügung, Hirschfelder u. a. (1967). Sie identifiziert die „treibenden Kräfte“, die die Teilchenstromdichte j_i in dem phänomenologischen Ansatz nach Gl. (3.59) erzeugen. Danach gilt für j_i in dem für praktische Untersuchungen üblichen Fall der eindimensionalen Diffusion, in dem die Konzentrationsänderung in einem binären Gemisch ($i=1,2$) entlang der Raumachse z beobachtet wird:

$$j_i = -nD_{12} \left[dz_i + k_T \frac{\partial T}{T \partial z} \right]; \quad i = 1, 2 \quad (3.60)$$

mit den Abkürzungen

$$dz_i = \frac{\partial \gamma_i}{\partial z} + \left(\gamma_i - \frac{\rho_i}{\rho} \right) \frac{\partial p}{p \partial z} - \frac{\rho_i}{p} \left(a_z - \sum_{k=1}^2 \frac{\rho_k}{\rho} a_{zk} \right) \quad (3.61)$$

und D_{12} binärer Diffusionskoeffizient, $n = n_1 + n_2$ Gesamtteilchenzahldichte, $\gamma_i = \frac{n_i}{n}$

Molenbruch der Komponente i , k_T Thermodiffusionsverhältnis, a Beschleunigung in einem äußeren Feld entlang der z -Koordinate, p Druck, T Temperatur, ρ_i Dichte (Dichte der Komponente i).

Die Teilchenzahldichte ($n_i(\mathbf{r}, t)$) nach Gl. (3.59) wird, der Reihenfolge der einzelnen Terme in Gl. (3.61) entsprechend, durch einen Gradienten der Zusammensetzung und des Drucks sowie durch die Einwirkung eines äußeren Feldes beeinflusst. Weiterhin erzeugt nach Gl. (3.60) ein Temperaturgradient in einem Gasgemisch einen Diffusionsstrom. Dieses Phänomen, die Thermodiffusion, war bis zu den Arbeiten von Chapman u. Enskog (siehe Hirschfelder u. a. (1967)) theoretisch und experimentell für Gase nicht bekannt. Man begegnet ihm aber auch bei der Untersuchung von Transportvorgängen in Flüssigkeiten (Ludwig-Soret-Effekt) und festen Stoffen, Jost (1960, 1972), Haase (1963).

Obwohl in der vorausgehenden Betrachtung nur vom Gaszustand ausgegangen worden ist, liefert die kinetische Gastheorie all die Größen, die auch den Stofftransport in der kondensierten Phase bestimmen. Die Beziehung steht daher exemplarisch für den Transportvorgang. Sie ist geeignet, die Verfahren zu veranschaulichen, nach denen üblicherweise Diffusionskoeffizienten gemessen werden.

Wird das Experiment so geführt, daß allein der Konzentrationsgradient für die Diffusion bestimmend ist (kein Druckgradient, kein Temperaturgradient, Vernachlässigung des Einflusses eines äußeren Feldes; z. B. die Gravitation), erhält man aus Gl. (3.59) mit Gl. (3.60) das 2. Ficksche Gesetz, das die gewöhnliche Diffusion in einem binären Gemisch beschreibt:

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} = D_{12} \frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial z^2} \quad (3.62)$$

Es gilt exakt nur für gleichartige Teilchen (mittlere Teilchengeschwindigkeit $w=0$) und einen Diffusionskoeffizienten D_{12} , der von der Konzentration unabhängig ist, siehe Ljunggren (1967), Kerl u. Jescheck (1983). Die übliche Beschränkung auf die Untersuchung binärer Gemische liegt

daran, daß bei fluiden Systemen mit mehr als zwei Komponenten die Diffusion nicht mehr durch einen einzigen Koeffizienten D charakterisiert wird; bei anisotropen Festkörpern ist D ein Tensor zweiter Stufe, siehe Hirschfelder u. a. (1967).

Lösungen der partiellen Differentialgleichung (3.62) für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen findet man bei Jost (1960), Crank (1957) und Carslaw u. Jaeger (1959). Sie ist die Basis für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach dem nichtstationären Verfahren, bei dem die zeitliche Konzentrationsänderung infolge der Diffusion an einem festen Ort im binären System gemessen wird.

Ein weiteres Verfahren, das bei Untersuchungen kinetischer Phänomene verbreitet ist, nutzt das Prinzip des quasistationären Zustands. Hierbei geht man von der weitestgehend bestätigten Annahme aus, daß der Konzentrationsgradient entlang einer Kapillare, die zwei Gas- oder Flüssigkeitsreservoirs trennt, während der Versuchsdauer annähernd konstant bleibt; er ist selbst aber nicht unabhängig von der Zeit. Für die Teilchenstromdichte erhält man die Beziehung:

$$j_i = A \cdot D_{12} \frac{(n_i - n'_i)}{l} \quad (3.63)$$

mit dem Querschnitt A und der Länge l der Kapillare sowie der Teilchendichte n_i und n'_i in den beiden Behältern. Aus der zeitlichen Änderung der Teilchenzahldichte kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Apparaturen für Diffusionsuntersuchungen setzen sich im wesentlichen aus zwei Hauptkomponenten zusammen. Ein Teil, die eigentliche Diffusionszelle, besteht im allgemeinen aus zwei identischen Kammern zur Aufnahme der zu untersuchenden reinen Komponenten oder Gemische. Er muß zur Vermeidung der Thermodiffusion gut thermostatisiert werden, wodurch auch die Temperatur festgelegt wird, die dem Diffusionskoeffizienten zugeordnet werden muß. Um die Durchmischung zu ermöglichen, wird je nach gewähltem Verfahren auf geeignete Weise eine Verbindung zwischen beiden Reservoirs hergestellt.

Der zweite Teil umfaßt die Meßeinrichtung, mit der die Änderung der Zusammensetzung registriert wird. Bei der Auswahl des Analyseverfahrens muß berücksichtigt werden, daß die Unsicherheit des gemessenen Diffusionskoeffizienten maßgeblich durch die Unsicherheit der Gemischanalyse bestimmt wird, Kerl u. Jescheck (1975). In der älteren Literatur ist vorwiegend die integrale Meßtechnik vertreten. Mit zunehmender Entwicklung der Meßmöglichkeiten wird vermehrt die differentielle Messung eingesetzt, die detaillierte Informationen über die örtliche und zeitliche Zusammensetzung des Gemisches liefert. Zur eigentlichen Gemischanalyse werden zahlreiche physikalische Eigenschaften bzw. Verfahren genutzt: Wärmeleitung im Gas, Leitfähigkeit im Elektrolyten, Strahlung radioaktiver Isotope, Lichtbrechung, Absorption des sichtbaren Lichts, Dichtemessung, Massenspektrometrie, Gaschromatographie, akustische, optische Interferometrie, Kerl u. Jescheck (1975), Dunlop u. a. (1972).

Diffusionskoeffizienten liegen bei den fluiden Systemen unter Normalbedingungen im Bereich von

$10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ für Gase,

$10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für Flüssigkeiten.

Die Meßzeiten zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bewegen sich im Bereich vom Bruchteil einer Stunde bis zu einigen Stunden für Gase und mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen für Flüssigkeiten. Diffusionskoeffizienten für Festkörper, die bei unterschiedlichsten Temperaturen ermittelt werden, lassen sich in dieser Form nicht klassifizieren. Zahlenwerte für experimentelle Diffusionskoeffizienten findet man bei Landolt-Börnstein (1969), Blanke (1989), Jost u. Hauffe (1972).

3.4.2.2 Meßmethoden für Gase

Nichtstationäre Methode Die Diffusionszelle bei dem nach Loschmidt (1870) bezeichneten Verfahren besteht aus zwei vertikal angeordneten, identischen Gasbehältern mit rundem oder rechteckigem Querschnitt. Je eine Stirnseite ist offen. Die unverschlossenen Seiten sind einander zugewandt und werden in der Scherebene gegenüber der Umgebung sowie in der Füllstellung zusätzlich gegeneinander abgedichtet. In dieser Stellung werden die Zellenhälften jeweils mit einem reinen Gas oder Gemisch definierter Zusammensetzung gefüllt. Der Druckausgleich zwischen den Zellen wird über eine absperrbare Ausgleichsleitung ermöglicht. Durch Verschieben werden beide Zellenhälften übereinander geschert, so daß die Diffusion beginnen kann.

Bei identischen Zellenhälften und gleicher Anzahl der Teilchen in der unteren und oberen Zellenhälfte vor dem Diffusionsbeginn deckt sich die Referenzebene, auf die der Nettoteilchenstrom bezogen wird, mit der geometrischen Symmetrieebene. Für diese Bezugsebene gilt:

$$\sum_{i=1}^2 j_i = 0 \quad (\text{s. o.})$$

Wegen des Schwerfeldes muß bei diesem Zellentyp das Gas oder Gemisch mit der größeren Dichte in die untere Zellenhälfte eingefüllt werden. Um konvektive Gasströmung zu vermeiden und die Thermodiffusion (siehe Gl.(3.60)) zu unterdrücken, wird die Meßeinrichtung thermostatisiert.

Mit der Wahl des Diffusionsverfahrens sowie der apparativen Abmessungen werden auch die Rand- und Anfangsbedingungen für Gl. (3.62) festgelegt. Damit erhält man als Lösung:

$$\gamma_i(z, t) = \gamma_i(t \rightarrow \infty) - \frac{2\Delta\gamma}{l} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{a_m} \exp(-a_m D_{12} t) \cdot \sin(a_m z) \quad (3.64)$$

mit γ_i Molenbruch der Komponente i als Funktion des Orts z und der Zeit t , $\gamma_i(t \rightarrow \infty)$ Molenbruch der Komponente i nach völliger Durchmischung, $\Delta\gamma_i = \gamma_{iu} - \gamma_{io}$, $\gamma_{iu(o)}$ Molenbruch der Komponente i in der unteren (oberen) Zellenhälfte vor Diffusionsbeginn, l Länge der Zelle entlang der Diffusionsrichtung, $a_m = (2m + 1) \cdot \pi/l$ Fourier-Koeffizient, z Ort, an dem das Gasgemisch analysiert wird.

Aus dem am Ort z der Zelle zur Zeit t ermittelten Molenbruch kann der binäre Diffusionskoeffizient durch Iteration nach Gl. (3.64) berechnet werden. Die Reihe konvergiert gut. Daher sind häufig nur wenige Schritte nötig, um die gewünschte Genauigkeit zu erreichen.

In den Anfängen dieses nichtstationären Verfahrens wurde die Diffusion nach einer gewissen Zeit durch Trennen der Zellenhälften abgebrochen und die Zusammensetzung des Gemisches für die gesamte Zellenhälfte ermittelt (integrale Meßtechnik). Der daraus berechnete Diffusionskoeffizient mußte einer mittleren Konzentration zugeordnet werden, Loschmidt (1870). Bei der punktförmigen Gasanalyse an einem festen Ort wird der Diffusionsverlauf dagegen kontinuierlich registriert (differentielle Meßtechnik). Durch diesen Informationsgewinn kann sogar, ausgehend von reinen Komponenten, die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ermittelt werden, die nach der kinetischen Gastheorie bis zu 6% des Selbstdiffusionskoeffizienten (D_{12} für $\gamma_{1,2} \rightarrow 0$) betragen kann, Ljunggren (1967), Kerl u. Jescheck (1983), Boyd u. a. (1951).

Die Leistungsfähigkeit des nichtstationären Verfahrens mit der Loschmidtschen Scheinzelte hängt von der Meßunsicherheit der Gasanalyse ab. Wird zur Gemischanalyse ein optisches Interferometer eingesetzt, sollte sich der Diffusionskoeffizient mit einer Unsicherheit $< 1\%$ bestimmen lassen.

Quasistationäre Methode Die Diffusionszelle bei diesem erstmals von Fick (1855) eingesetzten Verfahren besteht im wesentlichen aus zwei Glas- oder Metallgefäßen, die durch eine Kapillare verbunden sind. Seit der Wiederbelebung dieser Versuchsanordnung durch Ney u. Armistead (1947) und erneut durch van Heijnigen u. a. (1966) wird die quasistationäre Methode als Zweikammer-Verfahren bezeichnet. Es eignet sich besonders für Diffusionsversuche in einem großen Temperaturbereich, da der für die Untersuchung entscheidende Teil der Apparatur ganz aus starren Verbindungen gefertigt werden kann. Bei der Auswahl der Kapillare muß berücksichtigt werden, daß die mittlere freie Weglänge der Teilchen, die vom Druck und der Temperatur abhängt, viel kleiner als der Durchmesser der Kapillare sein muß. Nur dann ist gewährleistet, daß die charakteristische Wechselwirkung der Teilchen untereinander für den Transportvorgang bestimmend ist und die Wechselwirkung der Teilchen mit der Kapillarwand vernachlässigt werden kann.

Aus Gl. (3.63) folgt für die zeitliche Änderung des linearen Konzentrationsgradienten entlang der Kapillare:

$$V_1 \frac{dc_1}{dt} = -D_{12} \frac{A}{l} (c_1 - c_2) = -V_2 \frac{dc_2}{dt} \quad (3.65)$$

Mit der anfänglichen Stoffmengenkonzentration c_i^0 in dem Gefäß i mit dem Volumen V_i sowie der Stoffmengenkonzentration c^∞ nach der vollständigen Durchmischung im gesamten Volumen V der Diffusionszelle erhält man für den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Komponente i in dem korrespondierenden Zellenteil:

$$c_i(t) - c^\infty = (c_i^0 - c^\infty) \cdot \exp(-\beta D_{12} t) \quad (3.66)$$

mit $\beta = \frac{A}{l} V / \sum_{i=1}^2 V_i$, A und l Querschnitt und Länge der Kapillare, V und V_i Gesamtvolumen und Teilvolumina der Diffusionszelle.

Als problematisch erweist sich bei der Zweigefäßmethode die exakte Bestimmung der Gefäßvolumina und des Kapillarvolumens der zumeist aus Glas gefertigten Zellen. Zudem ist einem elektrischen Analogon zufolge die geometrische Länge der Kapillare durch eine effektive Länge zu ersetzen. Trotz dieser prinzipbedingten Unzulänglichkeiten kann der apparatespezifische Parameter β hinreichend genau berechnet werden, so daß bereits Ney u. Armistead (1947) den binären Diffusionskoeffizienten mit einer Unsicherheit von $\sim 3\%$ ermittelt haben. van Heijnigen u. a. (1966), die die Konzentrationsänderung mit einem Katharometer in einem der Gefäße verfolgt haben, geben für ihre Messungen eine Unsicherheit von 1% an.

3.4.2.3 Thermodiffusion in Gasen

Nach der kinetischen Gastheorie hängt die örtliche und zeitliche Verteilung der Teilchen eines Gemisches auch von der örtlichen und zeitlichen Temperaturverteilung ab (Gl. (3.60)). Zur Untersuchung dieses Thermodiffusionseffektes eignet sich das Zweikammer-Verfahren (s. o.). Die Gefäße werden für diese Versuche allerdings

übereinander angeordnet. Sie können unabhängig voneinander thermostatisiert werden, um das für die Entmischung der Komponenten erforderliche Temperaturgefälle zu erzeugen, Waldmann (1958), Jost (1960), Jost u. Hauffe (1972), Haase (1963), Hirschfelder u. a. (1967).

Der Zerlegung des Gemisches in seine Komponenten $i=1,2$ wirkt die gewöhnliche Diffusion (Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten) in dem Maße entgegen, wie der Konzentrationsgradient ausgebildet wird. Es stellt sich schließlich ein Gleichgewichtszustand ein, der in Gasen nach einigen Stunden erreicht worden ist.

Unter der Bedingung, daß kein äußeres Feld auf das System wirkt und der Druck ausgeglichen ist (siehe Gl. (3.61)), folgt nach Gl. (3.60) im stationären Zustand für die temperaturabhängige Konzentrationsverteilung der Komponente i :

$$\frac{d\gamma_i}{dT} = \alpha\gamma_i(1-\gamma_i)\frac{1}{T} \quad (3.67)$$

Anstelle des Thermodiffusionsverhältnisses $k_T=f(T)$ aus Gl. (3.60) dessen starke Temperaturabhängigkeit nicht bekannt ist, werden Lösungsmöglichkeiten für den Thermodiffusionsfaktor $\alpha=k_T/\gamma_i(1-\gamma_i)$ gesucht, der wesentlich weniger von der Temperatur abhängt als k_T . Mit geeigneten Annahmen für $\alpha=f(T)$, die im Falle der Thermodiffusion in Isotopengemischen auch theoretisch begründbar sind, erhält man im Bereich der vorgegebenen Kammertemperaturen T_1, T_2 mit den korrespondierenden Molenbrüchen γ_1, γ_2 aus Gl. (3.67):

$$\ln \left[\frac{\gamma_1}{1-\gamma_1} \cdot \frac{1-\gamma_2}{\gamma_2} \right] = \bar{\alpha}(\bar{T}) \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3.68)$$

Der Thermodiffusionsfaktor $\bar{\alpha}$ wird dem mittleren Molenbruch $\bar{\gamma}=(\gamma_1+\gamma_2)/2$ und der mittleren Temperatur $\bar{T}=T_1 \cdot T_2/(T_2-T_1) \cdot \ln(T_2/T_1)$ zugeordnet. Er ist dennoch hinreichend charakterisiert, da das Trennvermögen in Gasen gering ist ($0,01 < \alpha < 1$; bei $p=1$ bar und Unsicherheiten im Bereich von 2% bis 5%). Mason u. a. (1966), Saxena u. Mason (1959), Waldmann u. a. (1958).

Im technischen Maßstab wurde der Thermodiffusionseffekt nennenswert zur Isotopentrennung genutzt, nachdem Clusius u. Dickel (1939) das Thermodiffusionsrohr entwickelt hatten.

3.4.2.4 Meßmethoden für Flüssigkeiten

Nichtstationäre Methode Den Stofftransport in Flüssigkeiten und Gasen bewirken die gleichen „treibenden Kräfte“. Daher müssen zur Untersuchung der gewöhnlichen Diffusion in Flüssigkeiten die gleichen experimentellen Randbedingungen eingehalten werden, wie bei der Diffusion in Gasen (vgl. 3.4.2.1), um die Thermo-, Druckdiffusion sowie den Einfluß eines äußeren Feldes auszuschalten.

Als Diffusionszellen werden modifizierte Scherenzellen eingesetzt (vgl. 3.4.2.2), Harned u. French (1945), Harned (1947), Robinson u. Stokes (1965). In diesem experimentellen Rahmen und entsprechenden Anfangs- sowie Randbedingungen erhält man für das 2. Ficksche Gesetz (Gl. (3.62)) Lösungen in der Form der Gl. (3.64). Wegen der geringen Teilchendiffusionsgeschwindigkeit in Flüssigkeiten erreicht die diffundierende Komponente während der Beobachtungszeit häufig nicht das Zellenende. Man spricht dann von einem in Diffusionsrichtung unendlich ausgedehnten System (Zylinder mit

rundem oder rechteckigem Querschnitt). In diesem Fall nimmt die Lösung der Gl. (3.60) für die Versuchsanordnung mit der anfänglichen Verteilung der Stoffmengenkonzentration in den Zellenhälften ($t=0$) von $c_i = c^0$ für $z < 0$; $c_i = 0$ für $z > 0$ die Form an:

$$c_i(z, t) = \frac{c^0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2(D_{12}t)^{1/2}} \right) \right] \quad (3.69)$$

Crank (1957), Jost u. Hauffe (1972).

Aus der an einem festen Ort z der Zelle zur Zeit t bestimmten Stoffmengenkonzentration $c_i(z, t)$ (differenzielle Meßtechnik) ermittelt man den binären Diffusionskoeffizienten D_{12} aus dem Argument $x = z/(4D_{12}t)^{1/2}$ des Gaußschen Fehlerintegrals $\operatorname{erf}(x)$, das für hinreichend kleine Schrittweiten in x berechnet worden ist. Tabellen findet man z. B. bei Carslaw u. Jaeger (1959).

In den vorausgegangenen Ausführungen wurde der Diffusionskoeffizient als konstanter Proportionalitätsfaktor betrachtet. Um Diffusionsexperimente in Flüssigkeiten genauer beschreiben zu können, muß diese Approximation aufgegeben werden und eine Lösung für das 2. Ficksche Gesetz mit konzentrationsabhängigem Koeffizienten $D_{12} = f[\gamma_i(z, t)]$ gesucht werden, Fujita (1954):

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{12} \frac{\partial \gamma_i}{\partial z} \right)$$

Da die analytische Form für $D_{12} = f(\gamma_i)$ nicht bekannt ist, muß D_{12} durch eine geeignete Reihenentwicklung dargestellt werden. Solch ein Ansatz erlaubt, den mathematischen Aufwand zu steuern, weil die Anzahl der Reihenglieder auf die gewünschte Genauigkeit abgestimmt werden kann.

Ebenso wie bei Gasen hängt die Aussagekraft des experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten auch bei Flüssigkeiten im wesentlichen von dem gewählten Analyseverfahren ab. Harned (1947) hat z. B. kontinuierlich die zeitliche Änderung der Zusammensetzung über die Leitfähigkeit bestimmt. Als Meßunsicherheit gibt er 0,1% bis 0,3% an. Beim Einsatz eines optischen Interferometers in Verbindung mit der nichtstationären Methode lassen sich Unsicherheiten von $\sim 0,1\%$ erzielen, Dunlop u. a. (1972).

Quasistationäre Methode Die Apparaturen für Diffusionsexperimente mit Flüssigkeiten bestehen aus zwei übereinander angeordneten Glas- oder Metallbehältern (vgl. 3.4.2.2 und 3.4.2.3). Die etwa 100 cm^3 fassenden Kammern werden entweder durch eine Kapillare der Länge l oder eine poröse Membran der Dicke l verbunden, Northrup u. Anson (1929). Die Trennung der Komponenten durch ein Diaphragma ist bei der Flüssigkeitsdiffusion weit verbreitet, Gordon (1945), Stokes (1950a, b). Aufgrund des kompakten Aufbaus ohne bewegliche Teile eignet sich diese modifizierte Zweigefäß-Methode – auch Diaphragmenmethode genannt – ebenfalls für Untersuchungen in einem großen Temperaturbereich (vgl. 3.4.2.2). Als poröse Membran wird eine 2 bis 5 mm dicke Scheibe aus gesintertem Glas, Metall oder Keramik mit Porenweiten von 1 bis $10 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Zur Vorbereitung des Experiments wird das Diaphragma mit der schweren Komponente (Flüssigkeitgemisch oder Lösung) aus der unteren Zellenhälfte geflutet. Dabei ist darauf zu achten, daß die poröse Membran keine Gasreste enthält. Nach dem Einfüllen der leichteren Komponente in die obere Zellenhälfte stellt sich im Diaphragma ein quasistationäres Konzentrationsgefälle mit einer für das untersuchte System charakteristischen Anlaufzeit von $\Delta t \approx 1,2l^2/D_{12}$ ein. Die Bedingung der Quasistationarität verlangt, daß in den Kammern homogene Mischungen vorliegen. Die Lösungen in den Gefäßen müssen daher gerührt werden. Nur so ist gewährleistet,

daß die das Diaphragma verlassenden Teilchen gleichmäßig in den Kammern verteilt werden. Aufgrund der Trennung der Gefäße durch eine poröse Membran kann der apparatespezifische Parameter β (vgl. Gl. (3.66)) nicht mehr aus den geometrischen Abmessungen der Apparatur ermittelt werden. Die modifizierte Zweigefäßmethode wird dadurch zu einer relativen Meßmethode. Der Parameter β muß nun über eine Kalibrierung der Anlage mit binären Gemischen bestimmt werden, deren Diffusionskoeffizienten sehr genau bekannt sind, Harned (1953). Harris u. a. (1970), die unterschiedliche Kalibriersysteme eingesetzt haben, fanden bis auf 0,1% übereinstimmende Werte für die Apparatekonstante β .

Aus Gl. (3.66) folgt unmittelbar die Bestimmungsgleichung für den binären Diffusionskoeffizienten:

$$\bar{D} = \frac{1}{\bar{c}_2 - \bar{c}_1} \int_{c_1}^{c_2} D dc = \frac{1}{\beta t} \ln \left(\frac{c_1^0 - c_2^0}{c_1 - c_2} \right)$$

mit den mittleren Stoffmengenkonzentrationen

$$\bar{c}_1 = \frac{c_1(t=0) - c_1(t)}{2} \quad \text{und} \quad \bar{c}_2 = \frac{c_2(t=0) - c_2(t)}{2}$$

Der direkt aus dem Konzentrationsunterschied in den Zellenhälften 1 und 2 während der Beobachtungszeit t berechnete Diffusionskoeffizient \bar{D} stellt einen über die Zeit t und die Konzentration gemittelten Wert dar, der mit dem differentiellen Diffusionskoeffizienten erst identifiziert werden kann, wenn die Funktion $D = f(c)$ bekannt ist, Gordon (1945). Trotz der relativen Meßmethode und der Mittelung werden Diffusionskoeffizienten mit Unsicherheiten von 1% bis 5% bestimmt, Dunlop u. a. (1972). Die Leistungsfähigkeit hängt hier entschieden an dem Verfahren für die Gemischanalyse, da die Experimente im allgemeinen mit Gemischen ähnlicher Zusammensetzung durchgeführt werden.

3.4.2.5 Meßmethoden für Festkörper

Der Stofftransport in Festkörpern kann ebenfalls mit einem phänomenologischen Ansatz beschrieben werden. Wegen der möglichen Anisotropie und der nicht unabhängigen Diffusionsgeschwindigkeit gilt in einem kartesischen Koordinatensystem zwischen der Teilchenstromdichte $\mathbf{j}_{\mu=x,y,z}$ und dem Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial \mu$ für ein binäres System die folgende Beziehung:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial c}{\partial x} \\ \frac{\partial c}{\partial y} \\ \frac{\partial c}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Im Falle eines isotropen Systems bleiben nur die Diagonalelemente des Diffusions-Tensors erhalten und $D = D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$ wird als der Diffusionskoeffizient in diesem System bezeichnet. Die Vielzahl möglicher Diffusionsvorgänge in der festen Phase erfordert unterschiedlichste Methoden, um die Diffusionsgeschwindigkeiten der wandernden Teilchen mit zweckmäßigen Auswertverfahren experimentell zu ermitteln. Bevorzugt werden Transportvorgänge an Einkristallen studiert, da dann relativ definierte Bedingungen vorliegen, Jost u. Hauffe (1972), Dunlop u. a. (1972).

Zur Untersuchung der Diffusion in Metallen beispielsweise preßt, walzt oder schweißt man die plangeschliffenen Flächen zweier Probestücke aufeinander, wobei eventuell entstehende Spannun-

gen durch Glühen beseitigt werden müssen. Auch durch elektrolytische Abscheidung, Aufdampfen im Vakuum und dergleichen kann die zweite Komponente auf die erste gebracht werden. Nachdem die Proben bei erhöhter Temperatur lange genug im Kontakt miteinander waren, zerlegt man sie senkrecht zur Diffusionsrichtung in mehrere Schichten, z. B. durch Abdrehen auf einer Präzisionsdrehbank, Schleifen, Schneiden oder chemisches Auflösen. Für die Analyse der einzelnen Schichten stehen chemische, röntgenographische, spektroskopische, metallographische Methoden oder bei Verwendung radioaktiver Elemente Strahlungsmessungen zur Verfügung.

Aus dem so ermittelten Konzentrationsprofil kann im Prinzip der Diffusionskoeffizient nach Gl. (3.69) bestimmt werden. Es muß hierbei jedoch berücksichtigt werden, daß zweckmäßigerweise ein anderes Bezugssystem gewählt wird, weil sich die Ebene, gegenüber der die Bedingung

$$\sum_{i=1}^k j_i = 0$$

erfüllt sein muß (s. 3.4.2.1), während der Beobachtungszeit im allgemeinen relativ zu der anfänglichen Trennfläche zwischen beiden Probekörpern bewegt, Smigelskas u. Kirkendall (1947), Matano (1933), Dunlop u. a. (1972).

Literatur zu 3.4

- ASTM C 201 (1986): Prüfung der Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Stoffen
- Baur, H. (1984): Einführung in die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Darmstadt: Wissenschaftliche Buchgesellschaft
- Berman, R. (1951): The thermal conductivity of some dielectric solids at low temperatures. Proc. Roy. Soc. (A) **208**, 90
- Blanke, W. (Hrsg.) (1989): Thermophysikalische Stoffgrößen. Berlin: Springer
- Bode, K.-H.; Fritz, W. (1958): Eine neue Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen. Z. angew. Phys. **10**, 470
- Bode, K.-H. (1980): Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit dem Plattengerät; Einfluß der Schutzringbreite auf die Meßunsicherheit. Int. J. Heat Mass Transfer **23**, 961
- Boyd, C. A.; Stein, N. et al. (1951): An Interferometric Method of Determining Diffusion Coefficients on Gaseous Systems. J. Chem. Phys. **19**, 548–553
- Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C. (1959): Conduction of heat in solids. London: Oxford University Press
- Chapman, A. J. (1967): Heat Transfer. New York: Macmillan
- Childs, G. E.; Ericks, L. J.; Powell, R. L. (1973): Thermal Conductivity of Solids at Room Temperature and below. NBS Monograph **131**, Boulder
- Chow, C. S. (1948): The Thermal Conductivity of some Insulating Materials at low Temperatures. Proc. Phys. Soc. **61**, 206
- Clusius, K.; Dickel, G. (1939): Das Trennrohr. I. Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopentrennung durch Thermodiffusion. II. Trennung der Chlorisotope. Z. Phys. Chem. **B44**, 397–450 u. 451–473
- Crank, J. (1957): The Mathematics of Diffusion. London: Oxford University Press
- DIN 1341 (1986): Wärmeübertragung. Berlin, Köln: Beuth
- DIN 51046, Teil 1 (1976): Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturen bis 1600°C nach dem Heißdraht-Verfahren. Berlin, Köln: Beuth
- DIN 51908 (1984): Prüfung von Kohlenstoffmaterialien; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur nach einem Vergleichsverfahren. Berlin, Köln: Beuth
- DIN 52612, Teil 1–3 (1979, 1984): Wärmeschutztechnische Prüfungen; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Plattengerät. Berlin, Köln: Beuth
- DIN 52613 (1977): Wärmeschutztechnische Prüfungen; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach dem Rohrverfahren. Berlin, Köln: Beuth
- Dunlop, P. J.; Steel, B. J.; Lane, J. E. (1972): Experimental Methods of Studying Diffusion in Liquids, Gases, and Solids. In: Weisberger, A.; Rossiter, B. W. (eds.): Physical Methods of Chemistry, Part IV: Determination of Mass, Transport, and Electrical-Magnetic Properties. New York: Wiley

- Ebert, H. (1976): *Physikalisches Taschenbuch*, 5. Aufl., Abschnitt Wärmeleitung (Fritz, W.). Braunschweig: Vieweg
- Eucken, A.; Schröder, E. (1939): Das Wärmeleitvermögen einiger verfestigter Flüssigkeiten und Gase. *Ann. Phys.* (5) **36**, 609
- Fick, A. (1855): *Pogg. Ann.* **94**, 59
- Flynn, D. R.; Tye, R. P. (Hrsg.) (1969): *Thermal Conductivity I*. New York: Academic Press
- Flynn, D. R. (1963): A radial-flow apparatus for determining the thermal conductivity of loose-fill insulations to high temperatures. *J. Res. NBS* **67C**, 129
- Fritz, W.; Bode, K.-H. (1960): Ein einfaches Relativverfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit kleiner Metallproben. *Z. angew. Phys.* **12**, 121
- Fritz, W.; Bode, K.-H. (1965): Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit fester Stoffe. *Chem.-Ing. Tech.* **37**, 1118
- Fujita, H. (1954): The Analytical Solution of the Fick Equation with a Concentration Dependent Diffusion Coefficient in one Dimension Having Infinite Vessels Limits. *J. Colloid Sci.* **9**, 269–280
- Gillam, D. B.; Rombén, L.; Nissen, H. E.; Lamm, O. (1955): Accurate Determination of Thermal Conductivities. *Acta Chem. Scandinavica* **9**, 641
- Golde, H. (1965): Absolutapparat zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen im Temperaturbereich von 20 bis 600°C. *Feingerätetechn.* **14**, 541
- Gordon, A. R. (1945): The Diaphragm Cell Method of Measuring Diffusion. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **46**, 285–308
- Haase, R. (1963): *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*. Darmstadt: Steinkopff
- Hammerschmidt, U. (1991): Die Wärmeleitfähigkeit von Monochlordifluormethan (R22), Dichlortrifluoräthan (R123) und Difluorethan (R152a) im Temperaturbereich von 30 bis 190°C bei Atmosphärendruck. *PTB-Mitt.* **101**, 95
- Harned, H. S. (1947): The Quantitative Aspect of Diffusion in Electrolyte Solutions. *Chem. Rev.* **40**, 461–522
- Harned, H. S. (1953): Diffusion Coefficients of Electrolytes in Dilute Aqueous Solutions. *Natl. Bur. Standards Circ. No.* **524**, 69–79
- Harned, H. S.; French, D. M. (1945): A Conduction Method for the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrolytes. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **46**, 267–284
- Harris, K. R.; Pua, C.; Dunlop, P. J. (1970): Mutual and Tracer Diffusion Coefficients and Frictional Coefficients for the Systems Benzene-Chlorobenzene, Benzene-n-Hexane, and Benzene-n-Heptane at 25°C. *J. Phys. Chem.* **74**, 3518
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, Ch. F.; Bird, R. B. (1967): *Molecular Theory of Gases and Liquids*. 4th ed. New York: Wiley
- Hust, J. G.; Powell, R. L.; Weitzel, D. (1970): *J. Res. NBS.* **74A**, 673
- Ingersoll, L. R.; Zobel, O. J.; Ingersoll, A. C. (1948): *Heat Conduction*. New York: McGraw-Hill
- ISO 2582 (1978): Kork und Korkprodukte; Heizplattenmethode
- ISO 7345 (1987): Thermal insulation; Physical quantities and definitions
- ISO 8302 (1991): Wärmeschutz; Bestimmung des stationären Wärmedurchlaßwiderstandes und verwandter Eigenschaften; Verfahren mit dem Plattengerät
- ISO 8497 (1988): Wärmeschutz; Bestimmung der stationären Wärmedurchgangseigenschaften von Wärmedämmungen für Rohre
- ISO 8894, Teil 1 (1987): Feuerfeste keramische Werkstoffe; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit; Heißdraht-Methode (Kreuz-Verfahren)
- ISO 8894, Teil 2 (1990): Feuerfeste keramische Werkstoffe; Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit; Heißdraht-Methode (parallel)
- Jäckle, J. (1978): *Einführung in die Transporttheorie*. Braunschweig: Vieweg
- Jackson, A. J.; Adams, J.; Miller, R. C. (1978): *ASTM Spec. Tech. Publ.* **660**, 154
- Jaeger, W.; Diesselhorst, H. (1900): Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung einiger Metalle. *Wiss. Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt* **3**, 273
- Jakob, M. (1950): *Heat Transfer Bd. I*. New York: Wiley
- Jamieson, D. T.; Irving, J. B.; Tudhope, J. S. (1975): *Liquid Thermal Conductivity (a Survey to 1973)*. NEL Edinburgh
- Jost, W. (1960): *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. 3rd printing, New York: Academic Press
- Jost, W.; Hauffe, K. (1972): *Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung*. 2. Aufl., Darmstadt: Steinkopff
- Kannuliuk, W. G.; Martin, L. H. (1933): Conduction of heat in powders. *Proc. Roy. Soc. (A)* **141**, 144

- Kerl, K.; Jescheck, M. (1975): Bestimmung von Wechselwirkungsparametern aus Diffusionsmessungen an binären Gasgemischen. II. Zur Genauigkeit von Diffusionsmeßverfahren. *Z. f. Phys. Chem. NF* **97**, 127–138
- Kerl, K.; Jescheck, M. (1983): Perturbation Solution of the Diffusion Equation in the Case of Mutual Non-stationary Isochoric and Isothermal Diffusion of Two Real Gases. *Int. J. Heat Mass Transfer* **26**(2), 211–229
- Kestin, J.; Wakeham, W. A.; Ho, C. Y. (Hrsg.) (1988): CINDAS Data Series on Material Properties, Vol. I-1. New York: Hemisphere
- Kohlrausch, F. (1900): *Sitz. Berlin. Akad.* **38**, 711
- Küster, W.; Bode, K. H.; Fritz, W. (1968): Beitrag zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen im Bereich von 0 bis 500°C. *Wärme- und Stoffübertragung* **1**, 129
- Landolt, K.; Börnstein, R. (1969): Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl., Bd. 2.5A. Transportphänomene I, Viskosität und Diffusion. Berlin: Springer
- Landolt, K.; Börnstein, R. (1968): Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl. Bd. II/5b Wärmeleitfähigkeit; sowie (1972) Bd. IV/4b Wärmeleitfähigkeit technisch wichtiger Stoffe. Berlin: Springer
- Landolt, K.; Börnstein, R. (1982): Zahlenwerte und Funktionen. Neue Serie. Gruppe 1. Band 5. Teil b. Berlin: Springer
- Ljunggren, S. (1967): The Diffusion of Uranium Hexafluoride. *Arkiv för Kemi* **24**(1), 1–46
- Loschmidt, J. (1870): Experimentelle Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände. *Ber. Akad. Wiss. Wien* **61**(2), 468
- Maglič, K. D.; Cezairliyan, A.; Peletsky, V. E. (Hrsg.) (1984): *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*. New York: Plenum
- Mason, E. A.; Munn, R. J.; Smith, F. J. (1966): Thermal Diffusion in Gases. *Adv. Atomic a. Molec. Phys.* **2**, 33–91
- Matano, C. (1933): The Relation between the Diffusion Coefficients and Concentrations of the Solid Metals (the Nickel-Copper System). *Japan J. Phys.* **8**, 109–113
- Mittenbühler, A. (1962): Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Stoffen nach der Heißdrahtmethode. *Ber. D. Keram. Ges.* **39**, 387
- Moeller, C. E. (1970): Outward and inward radial heat flow apparatus for operation to 2800 K. Report 9. Conf. on the Thermal Conductivity, Iowa. Springfield: Nat. Bur. Stand.
- Mostert, R.; van der Berg, H. R.; van der Gulik, P. S. (1989): *Int. J. Thermophys.* **10**, 409
- Müller, I. (1973): *Thermodynamik. Grundlagen der Materialtheorie*. Düsseldorf: Bertelsmann
- Ney, E. P.; Armistead, F. C. (1947): The Self-Diffusion Coefficient of Uranium Hexafluoride. *Phys. Rev.* **71**, 14–19
- Northrup, J. H.; Anson, M. L. (1929): A Method for the Determination of the Diffusion Constants and the Calculation of the Radius and Weight of the Hemoglobin Molecule. *J. Gen. Physiol.* **12**, 543–554
- Nusselt, W. (1909): Die Wärmeleitfähigkeit von Isoliermitteln. *VDI-Forsch.-Heft*, 63–64
- Parker, W. J.; Jenkins, R. J.; Butler, C. P.; Abbott, G. L. (1961): Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity. *J. Appl. Phys.* **32**, 1679
- Powell, R. W.; DeWitt, D. P.; Nalbantyan, M. (1967): AFML-TR-67-241, Wright-Patterson Air Force Base
- Rechowicz, M.; Ashworth, T.; Steeple, H. (1969): Measurement of Thermal Conductivity at low Temperatures. *Cryogenics* **9**, 58
- Robinson, R. A.; Stokes, R. H. (1965): *Electrolyte Solutions*. 3rd ed. London: Butterworths
- Saxena, S. C.; Mason, E. A. (1959): Thermal Diffusion and the Rate of Approach to the Steady State in Gases. *Molec. Phys.* **2**, 379–396
- Smigelskas, A. D.; Kirkendall, E. O. (1947): Zinc Diffusion in α -Brass, Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., *Metals Technol.* **13**, 7, Techn. Publ. No. 2071, 5 pp
- Stokes, R. H. (1950a): An Improved Diaphragm-Cell for Diffusion Studies and Some Tests of the Method. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 763–767
- Stokes, R. H. (1950b): The Diffusion Coefficients of Eight-Uni-Univalent Electrolytes in Aqueous Solution at 25°C. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2243–2247
- Straumann, W. (1960): Ein instationäres Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen. *Diss. ETH Zürich*
- Tauscher, W. (1968): Messung der Wärmeleitfähigkeit flüssiger Kältemittel mit einem instationären Heißdrahtverfahren. *Wärme- und Stoffübertrag.* **1**, 140
- Taylor, R. E. (1974): Critical Evaluation of Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. IV. Conf. Europ. sur les Propriétés thermophysiques des Solides (Orléans). Paris: Masson