

farblose Abscheidung, die nach 6 Wochen 0.5 g beträgt. Das Filtrat riecht schwach nach Vanillin.

Gef. C 65.10 H 6.58 OCH_3 16.71

Gegenüber dem Coniferylalkohol beträgt das Defizit 0.5 Wasserstoff. Danach handelt es sich um eine Polymerisation mit teilweiser Dehydrierung.

In einem weiteren Versuch wurden 1.5 g Coniferylalkohol in 250 ccm dest. Wasser bei 50° im Quarzkolben gelöst. Durch Eintragen von festem Kohlendioxyd wurde der Sauerstoff verdrängt, der Kolben wurde anschließend an der Wasserstrahlpumpe evakuiert und geschlossen. Beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht zeigte sich schon nach 10 Min. eine Trübung; nach 8 Tagen waren 0.4 g abgeschieden.

Gef. C 68.45 H 6.55 OCH_3 16.02 = $\text{C}_9\text{H}_{8.57}\text{O}_{1.81}(\text{OCH}_3)_{0.8}$

Die Oxygruppen-Bestimmung ergab 11.8% OH (Coniferylalkohol 18.85%). Danach gleicht die Reaktion mehr einer Polymerisation unter Bildung von Äthern als einer Dehydrierungskondensation.

Schließlich wurde 1 g Coniferylalkohol in 100 ccm Benzol bei gelinder Wärme in einem Quarzkolben gelöst. Nach Zugabe von 1 ccm Terpentinöl wurde die Lösung mit trockenem Sauerstoff gesättigt und mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Schon nach 15 Min. trat eine Trübung auf. Nach 3 Stdn. wurde nochmals Sauerstoff eingeleitet, nach 2 Tagen das abgeschiedene, rahmfarbene Produkt abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Ausb. 0.86 g.

Gef. C 65.83 H 6.34 OCH_3 15.09

Bei einem Verlust an Methoxyl (0.87 statt 1) läßt auch diese Reaktion sowohl auf eine Polymerisation wie eine Dehydrierungskondensation schließen (Verlust von 0.8 H-Äquiv.).

194. Lothar Hock*): Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit schlechtleitender Stoffe

(Nach Versuchen von Albert Heinrich Keßler)

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen]

(Eingegangen am 9. Juni 1953)

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit — über die Temperaturleitzahl — wird die Temperatur im Mittelpunkt einer kreisförmigen Probeplatte (z. B. Kautschuk-Normplatte von 44.6 mm \varnothing , Kunststoff-, Glasplatte usw.), die als Zentralplatte eines aus solchen Platten aufgebauten zylindrischen Körpers dient, während der Abkühlung des Cylinders in einem Bade niedrigerer Temperatur in bekannter Weise als Funktion der Zeit beobachtet. Ein Eichverfahren gestattet, für den Fall nur geringer Mengen bereitstehenden Probematerials, Außenplatten von bekannter, aber abweichender Leitzahl zu benutzen und so im Notfalle z. B. mit nur 3 Kautschuk-scheibchen von zusammen 1.5 cm Dicke bei der Bestimmung der Temperaturleitzahl auszukommen.

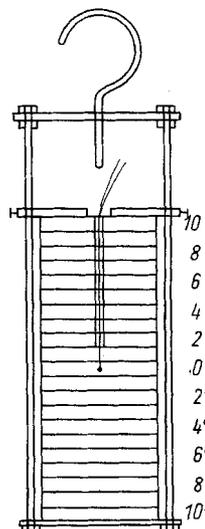
Angesichts der Aufgabe, technische Kautschukmischungen auf ihr Wärmeleitvermögen zu untersuchen und dabei auf die Vulkanisation besonders anzufertigender und großer Probepplatten zu verzichten, entwickelten wir ein Verfahren, bei dem die üblichen Normplättchen von 44.6 mm Durchmesser und 5–6 mm Dicke verwendet werden konnten, indem man sie unter Aufbau eines zylindrischen Körpers von etwa 15 cm Höhe übereinander schichtete.

*) Herrn Professor Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

Außerdem beschränkten wir uns auf die — Absolutmessung von Wärmemengen unnötig machende — Bestimmung der Temperaturleitzahl k , deren Zahlenwert durch den Quotienten aus der Wärmeleitzahl λ und dem Produkt aus spezifischer Wärme c und Dichte d gegeben ist.

Während die Wärmeleitzahl λ die Zahl der Kalorien angibt, die bei einer Temperaturdifferenz von 1° zwischen der oberen und unteren Fläche des Einheitswürfels je sec senkrecht hindurchtreten, kann man die Temperaturleitzahl k als eine Temperaturerhöhung um k° deuten, die der Würfel erfährt, wenn die ihn dabei durchströmende Wärmemenge zu seiner Aufheizung dienen würde. Bei Kenntnis der Werte von c und d ist die Berechnung von λ ohne weiteres möglich¹⁾. Praktisch ist die Temperaturleitzahl eines Mediums insbesondere maßgebend für die Geschwindigkeit, mit der sich Temperaturdifferenzen in ihm ausgleichen.

Der Wert von k ist unschwer zu bestimmen, wenn man den mittels Gummi-Lösung aus rund 20 (Schopper-)Scheibchen zusammengefügtten Cylinder, in ein passendes Gestell gefaßt, in einem Wasserbade von etwa 50°C (auf 0.1° konstant gehalten) vorwärmt und ihn alsdann samt Gestell schnell in ein ebenso genau eingestelltes Bad von z. B. 25°C (Thermostat mit elektrischer Heizung und Temperaturregelung sowie mit energischer Turbinenrührung) überführt, wobei die oberste Platte mit Rücksicht auf den Zuführungskanal des Thermoelements aus dem Bade herausragt (Abbild. 1). Mittels eines in seinem Zentrum (Schlitz in Platte 0) befindlichen Kupfer-Konstantan-Thermoelements verfolgt man das Absinken der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit, wobei die andere Lötstelle des Thermoelements sich in dem ersten Bad befindet.



Abbild. 1. Aus Normplättchen aufgebauter Cylinder (obere Platten 1—10 mit zentraler Bohrung zwecks Durchführung des Thermoelements; dessen Lötstelle in Platte 0)

Für Cylinder unendlicher Länge (— gleichbedeutend mit der Voraussetzung, daß der Wärmestrom in der mit der Lötstelle des Thermoelements ausgestatteten Platte vom Zentrum zu der auf konstanter Temperatur (25°) gehaltenen Peripherie allein in radialer Richtung erfolgt unter Ausschluß einer Wärmeströmung in der Richtung der Achse —) haben E. D. Williamson und L. H. Adams²⁾ eine Exponentialfunktion berechnet,

¹⁾ Das Produkt cd , das die Wärmekapazität, bezogen auf die Volumeinheit, darstellt, ändert sich übrigens bei Variation der Zusammensetzung z. B. rußhaltiger Laufgummimischungen verhältnismäßig wenig, so daß k und λ unter dieser Voraussetzung proportionale Werte annehmen. Für füllstoff-freie Weichgummivulkanisate beträgt die Wärmekapazität in cal je cm^3 etwa $0.51-0.92 = 0.47$. Hier gilt mithin $\lambda = 0.47 k$. Vergl. D'Ans-Lax, Taschenbuch (1949), S. 1421. — Man beachte den ähnlichen Wert — 0.41 —, den das Produkt cd selbst für metallisches Quecksilber aufweist!

²⁾ Physic. Rev. 14, 99 [1919], Ser. II; vergl. weiterhin in experimenteller Hinsicht Anwendungen dieser Funktion bei Ira Williams, Ind. Engng. Chem. 15, Nr. 2 [1923], ferner R. Vieweg u. F. Gottwald, Kunststoffe 27, 215 [1937], 29, 248 [1939] u. 32, 10 [1942]. Hier werden an Kunststoffen Temperaturleitzahlen und spezifische Wärmen in einem Arbeitsgang bestimmt.

die gestattet, für einen gegebenen Radius r des Cylinders (hier $r = 2.23$ cm) aus dem Quotienten der jeweiligen Temperaturdifferenz $t_z - t_\infty$ zwischen Cylindermitte und Bad und der zur Zeit $z = 0$ gegebenen, festen Temperaturdifferenz $t_0 - t_\infty$ von Cylinder und Abkühlbad (z. B. $50 - 25 = 25^\circ$ C) die Temperaturleitzahl k gemäß Tafel I zu berechnen.

Tafel I. Daten der Abkühlungskurve nach Williamson und Adams

(Cylinder unendlicher Länge)		
I	II	III
$\frac{t_z - t_\infty}{t_0 - t_\infty}$	$\frac{k \cdot z}{r^2}$	$k \cdot z$ (für $r = 2.23$ cm)
1.0000 ($z = 0$)	0.000	0.0000
0.9990	0.032	0.1591
0.9175	0.080	0.3978
0.8484	0.100	0.4973
0.6268	0.160	0.7957
0.3991	0.240	1.1935
0.2515	0.320	1.5913
0.0175	0.800	3.9783
0.00015	1.600	7.9566
0.0000 ($z = \infty$)	∞	∞

Hierin bedeuten: t_0 Anfangstemperatur (z. B. 50°), t_∞ Endtemperatur, der der Cylinder im kälteren Bade (25°) zustrebt unter Durchlaufen der Werte t_z zu den vom Eintauchen an in sec gezählten Zeitpunkten z . Selbstverständlich kann man ebenso einen kälteren Cylinder in einem wärmeren Bade aufheizen und z. B. Abkühlungs- und Aufheizmessungen zwecks Gewinnung von Mittelwerten nacheinander ausführen.

Für den hier gültigen festen Wert $r^2 = 2.23^2$ cm² entnimmt man aus Spalte III unmittelbar die Werte des Produkts $k \cdot z$. Die Funktion selbst trägt man, zwecks Streckung, zweckmäßig auf Logarithmenpapier (Nr. 3701/2:2 von Schleicher & Schüll) mit logarithmischer Teilung der Ordinatenachse (Spalte I) auf, während die Werte von $k \cdot z$ (Spalte III) auf der linear geteilten Abszisse abgelesen werden.

Da für den Abfall der Temperatur lediglich Verhältniswerte zu ermitteln sind, kann man auf Eichung des Thermoelements in Gradn verzichten und den Quotienten zweier Temperaturdifferenzen gemäß Spalte I durch den Quotienten zweier elektrischer Meßwerte ersetzen. Darf man, wie im Falle Kupfer-Konstantan, voraussetzen, daß die Thermospannungen (hier $\sim 40 \cdot 10^{-6}$ Volt je Grad) den jeweiligen Temperaturdifferenzen proportional sind, so braucht man nur ihre Quotienten zu bilden und als Ordinatenmaß zu verwenden. Bedient man sich weiterhin der Lindeek-Rothschen Schaltung³⁾, indem man in den Thermostromkreis einen Widerstand von z. B. 0.01 Ohm schaltet (mit angelöteten Kontakten) und einen durch einen Schiebewiderstand regelbaren sowie durch ein Milliampereometer meßbaren Akkumulatorenstrom unter Kompensation der Thermospannung (Spiegel-Galvanometer mit Schutzwiderstand als Nullinstrument im Thermokreis) durch jenen Widerstand schiebt, so geht der Quotient aus den Thermospannungen in den der ihnen entsprechenden Stromstärken in mA über. Einem mV Thermospannung entspricht (bei 10^{-2} Ohm) eine Stärke des Kompensationsstromes von $1/10^{-2} = 100$ mA, so daß bei der anfänglichen Temperaturdifferenz $\Delta t = t_z - t_\infty = 25^\circ$ C, entspr. rd. $25 \cdot 40 \cdot 10^{-6}$ Volt = 1 mV, ein Maximalausschlag von ~ 100 mA beobachtet werden kann. Der Widerstand von 0.01 Ohm braucht nicht genau abgeglichen zu sein, da in die Rechnung nur Werteverhältnisse eingehen, muß aber unbedingt konstant bleiben.

Man stellt unter Beobachtung des Lichtzeigers zweckmäßig die Zeitpunkte z fest, zu denen mittels des Akkumulatorenstromes zuvor eingestellte Gegenspannungen von der

³⁾ Z. Instrumentenkunde 20, 293 [1900].

langsam abnehmenden Thermospannung gerade kompensiert werden. Den Gang einer Messung läßt Tafel 2 erkennen: Zur Zeit $z=0'$ wurden 91.2 mA gemessen, entspr. t_0-t_{∞} , zur Zeit $z=234''$ 82.2 mA, so daß der Quotient $(t_z-t_{\infty}) : (t_0-t_{\infty}) = 82.2/91.2 = 0.901$ beträgt; ihm entspricht auf der Kurve (gemäß Tafel 1) der Wert $k \cdot z = 0.422$, woraus (mit $z=234$) $k=180.3 \cdot 10^{-5}$ folgt. Läßt man die Temperaturdifferenz allmählich bis auf $\frac{1}{3}$ ihres Anfangsbetrages fallen (innerhalb von 12 min), so gewinnt man ebenso weitere Werte für k , die zu dem Mittelwert $k=180.8 \cdot 10^{-5}$ für die fragliche Mischung vereint werden können.

Tafel 2. Beispiel für einen Abkühlungsversuch

(Mischung I, eine Buna S-Laufgummi-Mischung mit Gasruß)				
z (sec)	Δt (mA)	$\Delta t/(t_0-t_{\infty})$	$k \cdot z$	$k \cdot 10^5$
0	91.2	1.000	—	—
234	82.2	0.901	0.422	180.3
280	76.7	0.841	0.504	180.0
331	70.1	0.769	0.549	179.5
385	63.3	0.694	0.692	179.7
453	55.3	0.606	0.827	182.6
613	40.0	0.439	1.114	181.7
705	33.0	0.362	1.280	181.6
				$k = 180.8 \cdot 10^{-5}$

Beträgt die Länge der Prüfsäulen das Dreifache und mehr ihres Durchmessers, so erhält man von der Länge l unabhängige Werte von k , da der Einfluß des axialen Wärmestroms nicht störend bis zur zentral eingebauten Meßplatte vordringt, d.h. $l = \infty$. Verkürzt man hingegen die Säulen mehr und mehr, so tritt dieser Einfluß zutage und ergibt veränderliche und unrichtige Werte der Temperaturleitzahl k . Ebenso wirkt der fortschreitende Ersatz der den Enden nahen Platten 10 und 10', 9 und 9', 8 und 8' (Abbild. 1) und so fort durch Platten aus Mischungen abweichenden Leitvermögens anfangs nicht störend, dann aber um so mehr, je weniger zentrale Platten beiderseits der Platte 0 übrig bleiben und je stärker sich die k -Werte unterscheiden. Diesen Umstand kann man sich zunutze machen, um bei Mangel größerer Probemengen Leitvermögensmessungen — mit allerdings verminderter Genauigkeit — unter Zuhilfenahme eines empirischen Eichverfahrens doch noch durchzuführen.

Hierzu betrachten wir Abbild. 2 (s. S. 1170), der Versuche mit drei verschiedenen Mischungen zugrunde liegen: Nr. I, aus Tafel 2 bekannt, mit $k_I = 180 \cdot 10^{-5}$, Nr. III von extrem hoher Leitfähigkeit (infolge Zusatzes von 20% Al-Pulver zu Mischung I) mit $k_{III} = 400 \cdot 10^{-5}$ und schließlich Nr. II in Gestalt eines fast füllstoff-freien Naturkautschuk-Vulkanisates mit $k_{II} = 87 \cdot 10^{-5}$. Bei größerer Cylinderlänge weisen alle drei Mischungen jeweils konstante k -Werte auf. Ersetzt man aber von den Enden her im Cylinder III fortlaufend die Plättchen aus Mischung III durch solche aus Mischung I, so sinken die formal berechneten k -Werte (mit k' bezeichnet) schließlich jäh ab bis zum Grenzwerte $k'_{III} = k_I = 180 \cdot 10^{-5}$ bei Austausch aller Platten. Entsprechend steigen die k' -Werte bei Mischung I an, wenn man die überlegen leitfähige Mischung III von den Enden her einbaut, bis zum Grenzwerte $k'_I = k_{III} = 400 \cdot 10^{-5}$. Ebenso beobachtet man bei Mischung II durch Einbau von Mischung III ein Ansteigen von k'_{II} auf denselben Grenzwert k_{III} ⁴⁾.

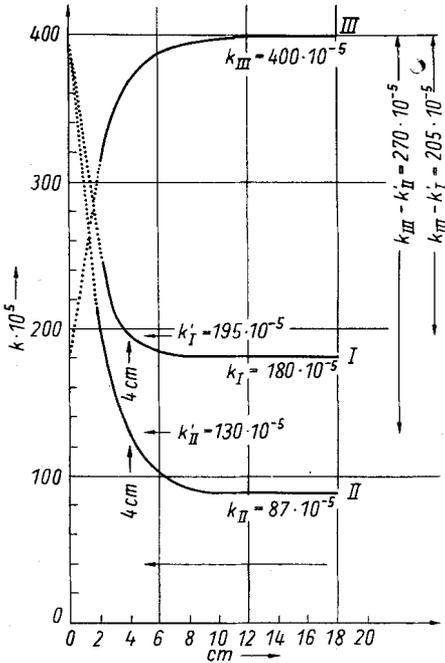
⁴⁾ Vergl. A. H. Keßler, Dissertat. Gießen, 1948.

Betrachten wir etwa den Fall, daß nur wenige Platten der ursprünglichen Sorte, die die eigentlichen, zu prüfenden Muster darstellen mögen, zur Verfügung stehen, und zwar in einer zentralen Schicht von beispielsweise nur

4 cm Länge, so lassen sich durch Kombination mit vorrätigen Platten einer Einbaumischung von beliebiger und bekannter Leitfähigkeit – von denen hier nur wenige Sorten herausgegriffen sind – im Sinne von Abbild. 2 zahlreiche Kurven festlegen, die die Ordinate 4 cm in verschiedenem Abstand vom k -Wert der Einbaumischung schneiden. Im Falle der Mischung III als Einbaumischung findet man einen Schnittpunkt bei $k'_{II} = 130 \cdot 10^{-5}$ für Mischung II, bei $k'_{I} = 195 \cdot 10^{-5}$ für Mischung I, was Abständen vom Bezugswerte der Einbaumischung, $k_E = k_{III} = 400 \cdot 10^{-5}$, von 270 bzw. $205 \cdot 10^{-5}$ Einheiten entspricht. Verwendet man nun zu den Eichungen neben den Proben I und II noch eine größere Zahl anderer in einem weiten Bereiche bekannter Werte von k_n , so lassen sich die ebenso ermittelten Abstände $k_E - k'_n$ der zugehörigen Schnittpunkte vom Bezugswerte $k_E = k_{III}$ der Einbauplatten umgekehrt insgesamt zur Bestimmung der Werte k_x von Mischungen unbekannter Leitfähigkeit aus solchen Eichkurven benutzen, und zwar bei 4 cm langer zentraler Schicht.

Hierbei machen weitere Diagramme (Auftragung bekannter Leitzahlen k_n gegen die zugehörigen Eichwerte $k_E - k'_n$) Interpolationen auf beliebige Werte k_x bei gegebener Länge der zentralen Schicht (z. B. 1.8; 2.0; 2.2 cm u. a.) möglich. Auf eine nähere Diskussion dieses Verfahrens soll hier verzichtet werden. Man kann leicht abschätzen, welche Einbaukombinationen jeweils günstige Eichsysteme ergeben und infolge hinreichend flachen Verlaufes der Kurven im Übergangsbereich nur mäßige Ablesefehler bedingen, andererseits jedoch Messungen an minimalen Mengen der Probemischung zulassen. Im Notfalle kann man zu orientierenden Bestimmungen mit etwa 3 Plättchen (1, 0, 1') von zusammen 1.5 cm Dicke noch auskommen, die beiderseits von Einbauplatten aus der gewählten Bezugsmischung umgeben sind.

Selbstverständlich läßt sich das skizzierte Aufbau- und Austauschverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl auch auf andere Stoffe von geringem Leitvermögen anwenden, wobei stets ein Eindringen von Wasser in die Fugen ausgeschlossen werden muß! Zweckmäßig erwies sich notfalls auch eine Ummantelung des Cylinders mit einer Haut aus Woodseher Legierung, zu deren Anbringung man sich einer aus einem längs durchschnittenen eisernen Rohr gebildeten Form bedienen kann. Die Anpassung des Aufbauverfahrens an die jeweils gegebenen Bedingungen ist im Einzelfalle unschwer vorzunehmen.



Abbild. 2. Schema des Eichverfahrens zur Bestimmung der Temperaturleitzahl an kleinsten Probemengen. Ordinate: Temperatur-Leitzahl, Abszisse: Länge der zentralen Cylinderschicht. Der nicht beschriftete waagrechte Pfeil zeigt die Richtung des fortschreitenden Ersatzes der Außenplatten 10 und 10', 9 und 9' usw. durch Einbauplatten.