

# OPTIMIERUNG EINES ADIABATISCHEN KALORIMETERS ZUR GENAUEN MESSUNG VON WAHREN SPEZIFISCHEN WÄRMEN SCHLECHT WÄRMELEITENDER SUBSTANZEN\*

E. O. SCHMIDT und W. LEIDENFROST†

Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen, und Purdue University, Lafayette, Indiana, USA

(Received 23 October 1961)

**Zusammenfassung**—Die genaue Messung von spezifischen Wärmen schlecht wärmeleitender Stoffe bereitet gewisse Schwierigkeiten, da bei solchen Substanzen schon kleine Wärmeströme zu relativ grossen Temperaturgradienten führen; ausserdem erfolgt ein Temperatenausgleich verhältnismässig langsam. Beide Einflüsse sind ausschlaggebend dafür, welches Messverfahren angewendet werden kann. Sie stellen zusätzliche Bedingungen, die bei der Dimensionierung des Kalorimeters und der Wahl der Versuchsbedingungen beachtet bzw. eingehalten werden müssen. Auf diese wird in der vorliegenden Arbeit näher eingegangen. In diesem Zusammenhang wird eine Lösung der Wärmeleitungsgleichung für das Temperaturfeld in einer von innen unter konstanter Heizleistung aufgeheizten und aussen adiabatisch abgeschirmten Hohlkugel bei vorgegebener Anfangstemperaturverteilung mitgeteilt.

## HÄUFIG BENUTZTE FORMELZEICHEN

$a$ ,	Temperaturleitzahl;
$c_p$ ,	spezifische Wärme bei $p = \text{const}$ ;
$F_r$ ,	Oberfläche der Kalorimeterheizkugel;
$m$ ,	Masse der Probe;
$\dot{Q}$ ,	Wärmeleistung;
$r$ ,	Radius der Kalorimeterheizkugel;
$R$ ,	Radius des Kalorimetergefässes;
$t$ ,	Zeitkoordinate;
$t_e$ ,	Zeitkonstante;
$T$ ,	Temperatur;
$\dot{T}$ ,	Aufheizgeschwindigkeit;
$\Delta T$ ,	Temperaturdifferenz;
$W$ ,	Wärmekapazität;
$x$ ,	Ortskoordinate;
$\lambda$ ,	Wärmeleitzahl;
$\rho$ ,	Dichte;
$\vartheta$ ,	Temperatur;
$\epsilon$ ,	Temperaturmessgenauigkeit;
$\epsilon'$ ,	Temperaturmessgenauigkeit (dimensionslos);
$\tau$ ,	Zeitordinate (dimensionslos);
$\tau_e$ ,	Zeitkonstante (dimensionslos);
$\xi$ ,	Ortskoordinate (dimensionslos);

$\rho$ , Verhältnis  $r/R$  (dimensionslos);  
 $A, B, C$ — Konstante.

## 1. EINLEITUNG

FÜR GENAUE Messungen von wahren spezifischen Wärmen  $c_p$  fester Stoffe werden bevorzugt die adiabatischen Messverfahren herangezogen, da sie im allgemeinen die sichersten Resultate liefern. Nur dann, wenn die spezifische Wärme in einfacher Weise von der Temperatur abhängt, können andere Verfahren angewendet werden, z.B. die Mischungsmethode in Verbindung mit einem Umwandlungskalorimeter.

Bei den adiabatischen Verfahren erfolgt die Aufheizung durch eine in oder um die Probe gelegte Heizwicklung fast immer kontinuierlich und bei konstanter Heizleistung, wobei dafür gesorgt wird, dass zwischen der Probe und ihrer Umgebung keine Wärme ausgetauscht wird. Solange man eine Temperaturverteilung in der Probe bezüglich der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur vernachlässigen kann, besteht zwischen der Heizleistung  $\dot{Q}_K$  und der Zustandsänderung  $\dot{T}$  folgender einfache Zusammenhang:

$$\dot{Q}_K = (mc_p + W_K)\dot{T}. \quad (1)$$

\* Aus der Dissertation von E. O. Schmidt, Aachen 1961.

† Professor of Mechanical Engineering

Hierin bedeutet:  $W_K$  der "Wasserwert" des Kalorimeters, der sich zusammensetzt aus der Wärmekapazität des Behälters, in welchem die Versuchssubstanz untergebracht ist, und der Wärmekapazität der Kalorimeterheizung und  $m$  das Gewicht der Probe.

Das Messprinzip wurde zum ersten Mal erfolgreich von Moser [1] für genaue Messungen bei Temperaturen bis 700°C angewendet. Die erreichte Absolutgenauigkeit betrug 0,5 Prozent. Während bei Moser und nach einem Messverfahren von Sykes and Jones [2] die Zustandsänderung des Prüflings durch den Temperaturgang der Umgebung vorgegeben und die Heizleistung der Kalorimeterheizung entsprechend nachgeregelt wird, wird bei den neueren Verfahren nach einem Vorschlag von Kangro [3] der Temperaturgang der Umgebung auf die Zustandsänderung des Prüflings nachgeregelt. Bei den zuerst genannten Verfahren kann die Regelung, wenn Messungen an guten Wärmeleitern durchgeführt werden, von Hand erfolgen; bei den anderen müssen wegen der grossen Wärmeträgheit der als Thermostat ausgebildeten Umgebung stets besondere Regler verwendet werden.

Bisher wurden diese Verfahren für sehr genaue Messungen an Metallen (neuerdings bis zu 1600°C) [4] angewendet, also an Stoffen, die ein hohes Wärmeleitvermögen besitzen. Sie wurden ferner auch unter ähnlichen Versuchsbedingungen für Untersuchungen an Flüssigkeiten (bis 300°C) [5] herangezogen, die an sich zwar schlechte Wärmeleiter sind, bei denen aber ein schneller Temperaturausgleich und kleine Temperaturgradienten durch natürliche Konvektion erzielt wurden. Dagegen fehlen Erfahrungen für genaue Untersuchungen an schlecht wärmeleitenden Stoffen, wie Kunststoffen, Pulvern und körnigen Substanzen.

Infolge des geringen Wärmeleitvermögens treten in solchen Stoffen schon bei kleinen Wärmeströmen relativ grosse Temperaturgradienten auf; ausserdem erfolgt ein Temperaturausgleich verhältnismässig langsam. Beide Einflüsse, die bei Untersuchungen an Metallen vernachlässigt werden können, müssen bei der Anwendung des Messverfahrens auf schlecht wärmeleitende Stoffe berücksichtigt werden, da die innerhalb der Probe zulässigen Tempera-

turunterschiede in Einklang mit der angestrebten Messgenauigkeit stehen müssen, und ausserdem eine zu Beginn der Versuche vorhandene zufällige Temperaturverteilung in der Probe soweit abgeklungen sein muss, dass die Messung durchgeführt werden kann. Das bedeutet, dass das Temperaturgefälle  $\Delta T_P$  in der Probe einen oberen Wert  $\Delta T_{\max}$  nicht überschreiten darf, und ferner, dass die Messung erst nach einem gewissen Zeitpunkt  $t_c$  (gerechnet vom Beginn des Versuches an) durchgeführt werden darf. Um zu quantitativen Aussagen über  $\Delta T_P$  und  $t_c$  zu gelangen, ist es notwendig, die Temperatur der Probe als Funktion des Ortes und der Zeit zu kennen.

Wie die praktische Anwendung der adiabatischen Messverfahren gezeigt hat, lässt sich ein wärmedichter Abschluss des Kalorimeters von seiner Umgebung nie vollständig erreichen. Ursachen dafür sind:

- (1) eine zwischen dem Kalorimeter (Oberfläche) und seiner Umgebung bestehende Temperaturdifferenz  $\Delta T_{P,U}$ , die vor allem bei höheren Temperaturen durch unterschiedliche Anzeigen der zur Kontrolle der Adiabasie verwendeten Thermoelemente bedingt ist,
- (2) eine ungleichmässige Temperierung der Umgebung (Thermostat) des Kalorimeters, welche bei den bisher ausschliesslich benutzten zylindrischen Anordnungen durch eine erhöhte Wärmeableitung an den Enden hervorgerufen wird.

Der zuletzt genannte Einfluss lässt sich weitgehend eliminieren, wenn man anstelle der üblichen Zylinderanordnungen einen kugelsymmetrischen Aufbau wählt, dessen prinzipielle Anordnung in Abb. 1 wiedergegeben ist. Ein Vorteil dieser Anordnung ist das optimale Verhältnis von Volumen zur Oberfläche des Kalorimeters, bei welchem der unerwünschte Wärmeaustausch mit der Umgebung bei unvollständiger Adiabasie im Vergleich zur Wärmeentwicklung innerhalb der Probe minimal wird; ausserdem lässt sich die Probe sehr gleichmässig beheizen, so dass neben der Messung der spezifischen Wärme gleichzeitig auch das Wärmeleitvermögen ermittelt werden kann.

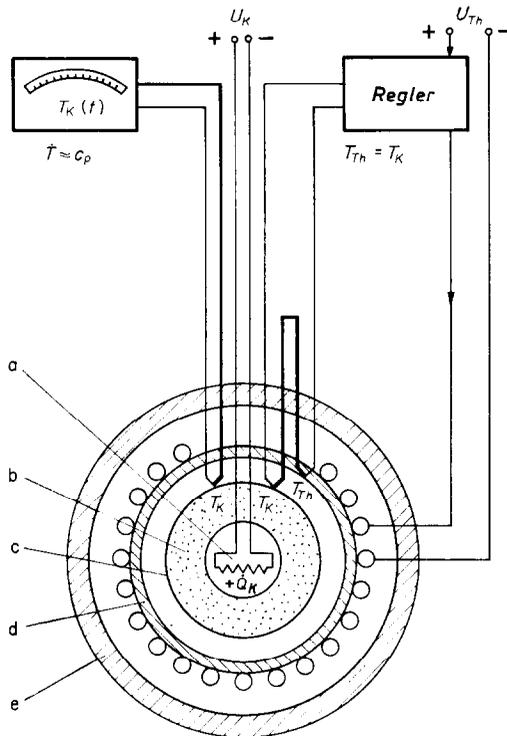


ABB. 1. Adiabatisches Kugelkalorimeter; Prinzip der Versuchsanordnung

a—Kalorimeterheizung    c—Kalorimetergefäß  
b—Versuchssubstanz    d—Thermostat  
e—Isoliermantel.

## 2. BERECHNUNGSGRUNDLAGEN

Zur Berechnung der Temperatur des Prüflings als Funktion des Ortes und der Zeit sind gewisse, die Aufgabe vereinfachende Annahmen zu treffen.

- (1) Das Temperaturfeld soll ausser von der Zeit nur von einer Koordinate abhängen, wobei Kugelsymmetrie vorausgesetzt wird;
- (2) es wird ein homogenes Medium mit temperatur-unabhängigen Stoffwerten vorausgesetzt;
- (3) die Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes und des im Inneren befindlichen ebenfalls kugeligen Heizkörpers sollen klein sein gegenüber der Wärmekapazität der Versuchssubstanz, so dass die von der Heizung abgegebene Wärme  $\dot{Q}_K$  zum grössten Teil für die Aufheizung der Probe dient.

Zu diesen Annahmen kommen noch die folgenden, durch das Messverfahren vorgeschriebenen Randbedingungen hinzu:

- (a) Der Probe wird an der Stelle  $x = r$  pro Zeiteinheit die Wärmemenge  $\dot{Q}_K$  zugeführt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=r} = -\frac{\dot{Q}_K}{\lambda \cdot F_r} = -k. \quad (2)$$

- (b) Bei vollständiger Adiabasie an der Aussenoberfläche der Probe für  $x = R$  verschwindet dort der Temperaturgradient:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=R} = 0. \quad (3)$$

- (c) Ferner sei z.Zt.  $t = 0$  folgende Temperaturverteilung vorgegeben:

$$T(x; t)_{t=0} = T_0. \quad (4)$$

Da es für den Rechengang vorteilhafter ist, und weil die Lösung dann universelleren Charakter besitzt, sollen für die Temperatur  $T$ , die Zeit- und Ortskoordinate  $t$  bzw.  $x$  dimensionslose Grössen eingeführt werden

$$\xi = \frac{x}{R}; \quad \rho = \frac{r}{R}; \quad \tau = \frac{at}{R^2}; \quad \vartheta = \frac{T - T_0}{kR} \quad (5)$$

mit denen man für die Berechnung des Temperaturfeldes folgendes Gleichungssystem erhält:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial \xi} \quad \rho \leq \xi \leq 1. \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \xi}\right)_{\xi=\rho} = -1 \quad \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} = 0 \quad (7a)$$

$$\vartheta(\xi; \tau)_{\tau=0} = 0. \quad (7b)$$

Wird die gesuchte Temperaturfunktion  $\vartheta(\tau; \xi; \rho)$  einer Laplace-Transformation in Bezug auf die Variable  $\tau$  unterworfen, dann wird der Originalfunktion  $\vartheta$  eine Bildfunktion  $y(s; \xi; \rho)$  zugeordnet, für deren Bestimmung man eine gewöhnliche Differentialgleichung mit entsprechenden Randbedingungen gewinnt:

$$\xi \cdot \frac{d^2 y}{d\xi^2} + 2 \frac{dy}{d\xi} - s\xi y = 0 \quad (8)$$

$$\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{\xi=\rho} = -\frac{1}{s} \quad \left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{\xi=1} = 0. \quad (9)$$

Ein Ansatz der Form  $v(\xi) = y\xi$  führt auf die allgemeine Lösung

$$y = A \frac{\exp[+\sqrt{(s) \cdot \xi}]}{\xi} + B \frac{\exp[-\sqrt{(s) \cdot \xi}]}{\xi} \quad (10)$$

in der die Konstanten  $A$  und  $B$  so bestimmt werden müssen, dass die Randbedingungen (9) befriedigt werden. Mit den sich ergebenden Ausdrücken für  $A$  und  $B$ , und nach einigen Umformungen erhält man für  $y$  schliesslich:

$$y = \frac{\rho^2}{\xi \cdot \lambda^2} \cdot \frac{\lambda \cosh [\lambda(1 - \xi)] - \sinh [\lambda(1 - \xi)]}{(\rho \lambda^2 - 1) \cdot \sinh [\lambda(1 - \rho)] + \lambda(1 - \rho) \cosh [\lambda(1 - \rho)]} \quad (11)$$

Die gesuchte Funktion  $\vartheta(\tau; \xi; \rho)$  gewinnt man aus der Bildfunktion  $y$  über das komplexe Umkehrintegral:

$$\vartheta(\tau; \xi; \rho) = L^{-1}\{y\} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta - ir}^{\beta + ir} y \cdot \exp(s\tau) ds \quad (12)$$

dessen Wert durch die Summe der Residuen des Integranden in  $s = s_n$  gegeben ist.  $s_n$  sind die Polstellen der Funktion  $y$ . Wegen des Faktors  $1/\lambda^2$  (mit  $\lambda^2 = s$ ) besitzt  $y$  einen Pol in  $\lambda$  bzw.  $s = 0$ . Weitere Polstellen liefert der Nennerausdruck  $q(\lambda)$ :

$$q(\lambda) = (\rho \lambda^2 - 1) \cdot \sinh [\lambda(1 - \rho)] + \lambda(1 - \rho) \cosh [\lambda(1 - \rho)] = 0 \quad (13)$$

der zu folgender Bestimmungsgleichung für  $\lambda$  führt:

$$\tanh [\lambda(1 - \rho)] = \frac{\lambda(1 - \rho)}{1 - \rho \lambda^2} \quad (14)$$

Eine Lösung ist  $\lambda = 0$ , so dass nun in  $\lambda$  bzw.  $s = 0$  ein Pol höherer Ordnung vorliegt. Weitere Lösungen findet man durch die Substitution  $\lambda = ia$ , d.h.  $s = -a^2$ , mit der Gleichung (14) übergeht in:

$$\tan a(1 - \rho) = \frac{a(1 - \rho)}{1 + \rho a^2} \quad (15)$$

aus der sich unendlich viele Nullstellen  $\alpha_n$  und somit  $\rho_n$  für  $s \neq 0$  ergeben. Einige  $\alpha_n$ -Werte sind in Tabelle 1 in der Form  $q_n = \alpha_n(1 - \rho)$  nach Crank [6] wiedergegeben. Auf diese

Quelle beziehen sich die  $K$ -Werte, die in der Tabelle als Parameter erscheinen und in einem bestimmten Zusammenhang  $K = f(\rho)$  mit  $\rho$  stehen.

Tabelle 1. Polstellen von  $y$  nach Gleichung (15)

$K$	$\rho$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$
$\infty$	1	$\pi$	$2\pi$	$3\pi$	$4\pi$
9	0,566	3,2410	6,3353	9,4599	12,5928
4	0,431	3,3485	6,3979	9,5029	12,6254
1	0,229	3,7264	6,6814	9,7156	12,7928
0	0	4,4934	7,7253	10,9041	14,0662

Die Residuen in  $s_n \neq 0$  erhält man, da der Integrand von Gleichung (12) die Form  $p(s)/q(s)$  hat aus

$$\sum_{n=1}^{\infty} \text{Res}_{s_n \neq 0} = \sum_1^{\infty} \frac{p(s)}{[dq(s)/ds]_{s=s_n \neq 0}} \quad (16)$$

Das Residuum in  $s = 0$ , wo ein Pol zweiter Ordnung vorliegt, ergibt sich zu:

$$\text{Res}_{s=0} = A_{-1} + A_{-2}\tau \quad (17)$$

mit  $A_{-\nu}$ :

$$A_{-\nu} = \frac{1}{(2 - \nu)!} \cdot s^2 \cdot y_{s=0}^{(2-\nu)} \quad (18)$$

mit  $\nu = 1$  und 2.

Zur Bestimmung des Koeffizienten  $A_{-1}$  muss Gleichung (11) nach Multiplikation mit  $\lambda^4$  zunächst nach  $s$  differenziert werden und anschliessend der Grenzübergang  $\lambda \rightarrow 0$  durchgeführt werden. Für den Grenzübergang ist es zweckmässig, die nach der Differentiation im Zähler und Nenner vorkommenden Hyperbelfunktionen durch ihre Taylorreihen zu ersetzen, da im anderen Falle die Durchführung des Grenzüberganges zu dem unbestimmten Ausdruck  $0/0$  führt.

Die Bestimmung des Koeffizienten  $A_{-2}$  nach Gleichung (18) geschieht in ähnlicher Weise. Dabei genügt es, jeweils das erste Glied der entsprechenden Taylorentwicklungen zu berücksichtigen.

Mit den Koeffizienten  $A_{-1}$  und  $A_{-2}$ , sowie den Residuen in  $s_n \neq 0$  nach Gleichung (16) erhält

man schliesslich die gesuchte Lösung der Differentialgleichung (6)

$$\vartheta(\xi; \tau; \rho) = \sum_1^{\infty} \frac{2\rho^2}{\xi a_n^2} \cdot \frac{(\sin [a_n(1 - \xi)] - a_n \cos [a_n(1 - \xi)]) \exp(-a_n^2 \tau)}{(1 + \rho^2) \sin [a_n(1 - \rho)] + a_n \rho(1 - \rho) \cos [a_n(1 - \rho)]} + \frac{\rho^2}{(1 - \rho^3)} \left[ \frac{1}{2} \xi^2 + \frac{1}{\xi} + 3\tau \right] - \frac{3}{10} \rho^2 \left[ \frac{6(1 + \rho) + \rho^2(1 + \rho + \rho^2)}{(1 - \rho)(1 + \rho + \rho^2)^2} \right]. \quad (19)$$

Diese Lösung lässt sich noch verallgemeinern, wenn man anstelle der hier gewählten Anfangsbedingung  $T(x, t)_{t=0} = T_0$  eine beliebige Temperaturverteilung  $T(x)$  vorgibt. Spaltet man aus  $T(x)$  einen Summanden  $T_0$  ab, der z.B. die mittlere Temperatur der Probe zur Zeit  $t = 0$  sein kann, dann hat man mit Gleichung (19) bereits eine Partikulärlösung zur Verfügung. Diese muss nur noch ergänzt werden durch die Teillösung des Summanden  $T(x) - T_0$ , dessen erste Ableitung nach  $x$  an den Stellen  $x = r$  und  $x = R$  verschwinden muss.

### 3. DISKUSSION DER TEMPERATURFUNKTION; OPTIMIERUNGSPRINZIPIEN

Eine Diskussion der Gleichung (19) zeigt, dass für grosse Zeiten  $\tau \rightarrow \infty$  die Summe  $\sum_n \dots \exp(-a_n^2 \tau)$  gegenüber den anderen Termen vernachlässigt werden kann. Der Temperaturzustand der Probe ist dann durch eine in Bezug auf den Ort stationäre Temperaturverteilung gegeben, der sich ein zeitproportionaler, ortsunabhängiger Anteil überlagert. Sobald dieser Zustand erreicht ist, kann mit der Messung von  $c_p$  begonnen werden.

Einen besonders einfachen Zusammenhang gewinnt man für das Temperaturgefälle in der Probe  $\Delta \vartheta_{\rho,1}(\tau_{\infty})$  bzw.  $\Delta T_{r,R}(t_{\infty}) = \Delta T_P$ :

$$\Delta \vartheta_{\rho,1} = \vartheta(\rho; \tau_{\infty}) - \vartheta(1; \tau_{\infty}) = \frac{\rho^2}{2(1 - \rho^3)} \cdot \left( \rho^2 + \frac{2}{\rho} - 3 \right) \quad (20)$$

$$\Delta T_{r,R} = \frac{\dot{Q}_K R}{\lambda F_r} \cdot \Delta \vartheta_{\rho,1}. \quad (21)$$

Ersetzt man darin  $\dot{Q}_K$  durch die Wärmekapazität der Probe  $mc_p$  und deren Zustandsänderung  $\dot{T}$ , dann erhält man eine Beziehung zwischen  $\dot{T}$  und dem Temperaturgefälle  $\Delta T_P$ :

$$\Delta T_P = \frac{R^2 \dot{T}}{6a} \left\{ \rho^2 + \frac{2}{\rho} - 3 \right\}. \quad (22)$$

Um eine Aussage darüber zu gewinnen, wann mit der Messung begonnen werden darf, ist es zunächst erforderlich, diesen Zeitpunkt  $t_e$  bzw.  $\tau_e$ ; näher zu beschreiben. Hierbei erscheint es sinnvoll,  $t_e$  bzw.  $T_e$ , in Zusammenhang mit der Genauigkeit der Temperaturmessung  $\epsilon$  zu bringen und aus der folgenden Definitionsgleichung zu bestimmen:

$$\vartheta_{\infty}(1; \tau_e) - \vartheta(1; \tau_e) \leq \epsilon'. \quad (23)$$

In dieser Gleichung bedeuten:  $\vartheta(1; \tau_e)$  die Temperatur der Probe an der Stelle  $\xi = 1$  zur Zeit  $\tau_e$ ,  $\vartheta_{\infty}(1; \tau_e)$  den für grosse Zeiten  $\tau > \tau_e$ , auf diesen Zeitpunkt extrapolierten Temperaturverlauf und  $\epsilon'$  die Temperaturmessgenauigkeit in dimensionsloser Schreibweise. Zusammen mit Gleichung (19) erhält man für  $\tau_e$  folgende Bestimmungsgleichung:

$$\begin{aligned} \vartheta_{\infty}(1; \tau_e) - \vartheta(1; \tau_e) &= \sum \frac{2\rho^2 \exp(-a_n^2 \tau_e)}{a_n(1 - \rho^2) \sin [a_n(1 - \rho)] + a_n^2 \cdot \rho(1 - \rho) \cdot \cos [a_n(1 - \rho)]} \leq \epsilon' \end{aligned} \quad (24)$$

oder in dimensionsbehafteter Schreibweise:

$$\frac{\dot{Q}_K \cdot R}{\lambda \cdot F_r} \left\{ \vartheta_{\infty} - \vartheta \right\} \leq \frac{\dot{Q}_K \cdot R}{\lambda \cdot F_r} \epsilon' = \epsilon. \quad (25)$$

Mit den Gleichungen (22) und (25) sind die für die Wahl der Versuchsbedingungen und die Dimensionierung des Kalorimetergefässes erforderlichen Zusammenhänge hergeleitet.

Eine erste Aussage für die Dimensionierung des Kalorimeters erhält man, wenn man die eben erwähnten Gleichungen für Anordnungen gleicher Spaltweite  $R - r = \Delta$  und für gleiche Aufheizgeschwindigkeiten  $\dot{T}$  diskutiert. Lässt man in beiden Fällen einmal  $r \rightarrow 0$ , das andere Mal  $R \rightarrow \infty$  gehen, dann gelangt man zu dem Ergebnis, dass  $r$  oder  $R$  praktisch unabhängig von  $t_e$  und  $\Delta T_P$  gewählt werden kann. Es kann

also entweder  $r$  oder  $R$  beliebig vorgegeben werden.

Wie eingangs schon erwähnt wurde, darf die Temperaturdifferenz  $\Delta T_P$  im Zusammenhang mit der angestrebten Messgenauigkeit einen oberen Wert  $\Delta T_{\max}$  nicht überschreiten. Solange die Temperaturunterschiede in der Probe kleiner oder gleich  $\Delta T_{\max}$  sind, kann die spezifische Wärme als konstant bzw. unabhängig von der örtlichen Temperaturverteilung angesehen werden. Wenn  $r$ , der innere Radius der Probe, vorgegeben wird, und der Messbereich in bezug auf die Temperaturleitzahl  $a$  durch einen Mindestwert  $a_{\min}$  festgelegt ist, kann nach Gleichung (22) wegen der Einschränkung von  $\Delta T_P \leq \Delta T_{\max}$  nur  $\dot{T}$  oder  $R$  frei gewählt werden.

Im allgemeinen wird man einen möglichst grossen Probendurchmesser  $R$  anstreben, damit die Wärmekapazität der Probe gross gegenüber der des Kalorimetergefässes ausfällt. Man gelangt dann zu kleinen Aufheizgeschwindigkeiten  $\dot{T}$ . Da  $\dot{T}$  aus Temperatur- und Zeitmessungen gewonnen wird, die beide mit gewissen Fehlern behaftet sind, darf  $\dot{T}$  einen Mindestwert  $\dot{T}_{\min}$  nicht unterschreiten, wenn bestimmte Genauigkeitsansprüche an die Ermittlung von  $\dot{T}$  und somit von  $c_p$  gestellt werden. Mit  $\dot{T}_{\min}$  zusammen mit  $\Delta T_{\max}$ ,  $r$  und  $a_{\min}$  ist  $R$  dann bestimmt. Es bleibt nur noch an Hand von Gleichung (25) zu prüfen, ob sich mit den vorgegebenen und berechneten Grössen sinnvolle Wartezeiten  $t_e$  für den Beginn der Messung ergeben.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Definitionsgleichung (25) für  $t_e$  zur Ermittlung von  $R$  heranzuziehen, indem man  $\dot{T}$  in dieser Gleichung über Gleichung (22) eliminiert. Dazu wäre es erforderlich  $t_e$  vorzugeben. Dieser Weg bringt jedoch keine Vorteile, da unabhängig von dem berechneten Wert für  $R$  noch die Bedingung  $\dot{T} \geq \dot{T}_{\min}$  erfüllt werden muss.

#### 4. EIN ADIABATISCHES KALORIMETER ZUR GENAUEN MESSUNG VON SPEZIFISCHEN WÄRMEN $c_p$ PULVERFÖRMIGER UND KÖRNIGER STOFFE; MESSERGEBNISSE

Die soeben angestellten Überlegungen wurden für die Entwicklung eines adiabatischen Kugelkalorimeters zur Messung von spezifischen Wärmen von Pulvern und körnigen Stoffen herangezogen.

Dieses besteht aus einem dünnwandigen Kugelbehälter  $a$  von 70 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke. Der Behälter dient zur Aufnahme der Versuchssubstanz und ist aus zwei miteinander hart verlöteten Kupferkugelschalen gefertigt. Seine Innenwand ist zum Schutz gegen Oxydation vernickelt, seine Aussenwand vergoldet, um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung bei unvollständiger Adiabasie infolge Strahlung so klein wie möglich zu halten. Bei  $b$  befindet sich ein Schraubverschluss, der hochvakuumdicht ausgeführt ist. Der zylindrische Ansatz  $c$  am Kopf des Gefässes dient zur Führung der beiden Metallkapillaren  $d$ , in denen die beiden Schenkel eines Thermoelementes sowie die Speiseleitungen einer Heizspirale verlegt sind. Die innen und aussen vernickelte Kupferhohlkugel  $e$  von 30 mm Aussendurchmesser und 5 mm Wandstärke und der ebenfalls kugelige Keramikträger  $f$ , auf dessen

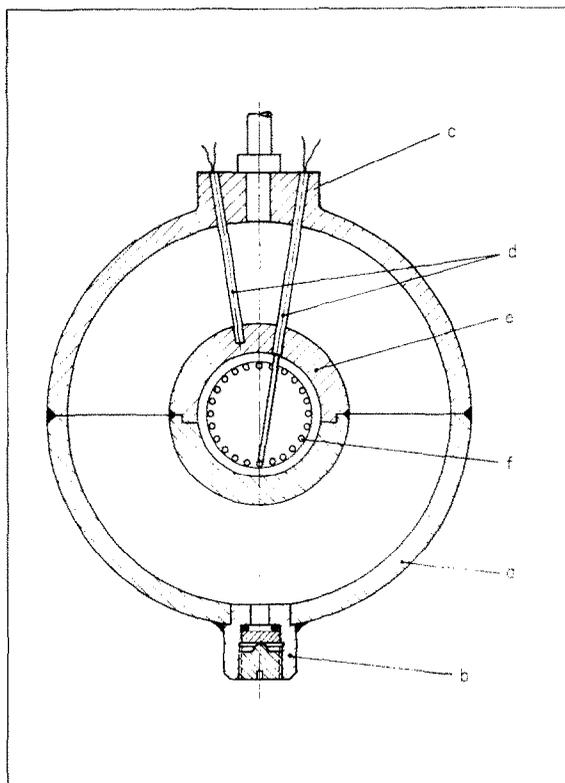


ABB. 2. Kalorimetergefäss mit Heizkörper.

Oberfläche in Rillen eine Heizspirale mit einem Widerstand von ca.  $400 \Omega$  verlegt ist, bilden die Kalorimeterheizung. Über eine ca. 40 cm lange dünnwandige V4a-Kapillare von 2,2 mm lichter Weite und 0,2 mm Wandstärke kann der Innenraum des Kalorimeters evakuiert oder mit einer beliebigen Atmosphäre, z.B. Helium, verbunden werden. Über diese zwischen dem Kalorimetergefäß und dem Aussenraum geschaffene Verbindung ist es möglich, De- oder Adsorptionsvorgänge zu beobachten.

Das eigentliche Kalorimeter *A* wird, wie Abb. 3 zeigt, von einem Metallthermostaten *B* umgeben. Dieser besteht aus zwei vergoldeten Kupferkugelschalen von 10 mm Wandstärke und einem Aussendurchmesser von 120 mm. Beide Kupferkugelschalen bilden zusammen eine Hohlkugel, auf deren Oberfläche je ein Heizkörper aus zwei Heizelementen vom Äquator zu den Polen hin spiralenförmig aufgewickelt ist.

Ein solcher haubenförmiger Heizkörper wurde aus zwei ausgesuchten Heizelementen (Mikrorohrheizkörpern) von je 2 m Länge hergestellt. Beide Heizkörper werden durch eine besondere Vorrichtung, die gleichzeitig auch die beiden Kugelschalen zusammenhält, auf die Oberfläche der Hohlkugel angedrückt. Die Schutzheizung *E* soll alle von aussen zum Thermostaten und zum Kalorimetergefäß führenden metallischen Verbindungen schon vor Eintritt in den Thermostaten auf die Temperatur der Kalorimeteroberfläche vorheizen, um Wärmeverluste und eine Störung der Temperaturverteilung zu verhindern. Zur Herabsetzung von Wärmeverlusten infolge Strahlung sind der Thermostat und die Schutzheizung von einer Anzahl Strahlungsbleche umgeben. Zur Verwirklichung der Adiabasie werden die Heizwicklungen des Thermostaten und der Schutzheizung über je einen Zweipunktregler so gespeist, dass zwischen

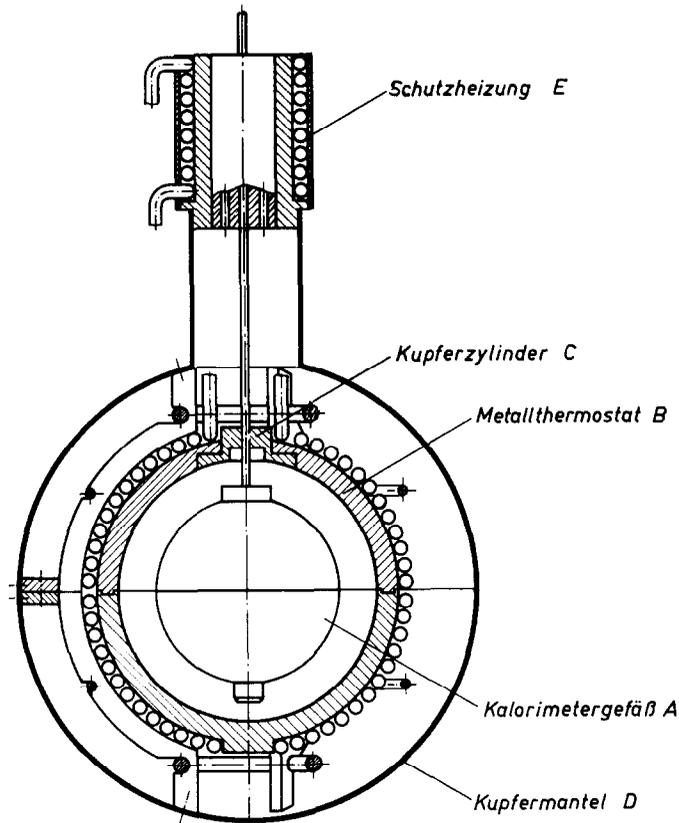


ABB. 3. Thermostat und Schutzheizung.

der Kalorimeteroberfläche und der Innenwand des Metallthermostaten bzw. der Schutzheizung kein Temperaturunterschied besteht.

Der Durchmesser der Kalorimeterheizung, der, wie weiter vorn gezeigt wurde, frei wählbar ist, wurde mit  $a = 2r = 3$  cm so klein gewählt wie es technisch ohne allzu grosse Schwierigkeiten möglich war. Die zur Berechnung von  $D = 2R$  nach Gleichung (22) erforderlichen Angaben über  $\dot{T}_{\min}$  und  $\Delta T_{\max}$  ergaben sich an Hand von Fehlerbetrachtungen, die im Zusammenhang mit einer angestrebten Messgenauigkeit von besser als 1 Prozent durchgeführt wurden, zu:  $\dot{T}_{\min} = 1$  grad/h und  $\Delta T_{\max} = 1$  grad. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die einzelnen Messgrößen, aus denen die spezifische Wärme ermittelt wird, erfahrungsgemäss auf eine 10er Potenz genauer ermittelt werden müssen, hier also auf 1‰ genau. Ferner wurde der Messbereich bezüglich der Temperaturleitzahl  $a$  durch  $a_{\min} = 2 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/h nach unten hin abgegrenzt. Mit diesen Zahlenwerten erhält man  $D$  zu 6 cm und für die Wartezeit  $t_e \approx 1,2$  Stunden bei einer Temperaturmessgenauigkeit  $\epsilon = 0,004$  grad.

Mit der vorstehend kurz beschriebenen Apparatur wurde die spezifische Wärme von Nickel zwischen 20° und 400°C gemessen. Das Nickel, sogen. Mondnickel war sehr rein (99,85% Ni; 0,14% Fe; Rest Co u.a.) und lag in

Form kleiner Kügelchen von etwa 3 mm Durchmesser vor. Das Gewicht dieser als Modellsubstanz verwendeten Kugelschüttung betrug annähernd 900 g.

Das Ergebnis dieser Messungen, die bei Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 1,2 und 2,4°/h durchgeführt wurden, ist in Abb. 4 als Funktion der Temperatur aufgetragen und anderen Messergebnissen gegenübergestellt. Eine besonders gute Übereinstimmung besteht zwischen den eigenen Werten und denen von Néel [7] zwischen 20° und 300°C sowie denen von Grew [8] zwischen 100° und 350°C. Die Abweichungen sind in beiden Fällen kleiner als 0,5 Prozent. Eine Ausnahme macht der Temperaturbereich um etwa 230°C; aber auch hier bleiben die Abweichungen unter 1 Prozent. Bei Temperaturen oberhalb 300 bzw. 350°C werden die Unterschiede mit Annäherung an den Curiepunkt (356°C) grösser. Als Ursache dafür kommen schon geringe Änderungen der Probenzusammensetzung infrage, die sich nach Sykes und Wilkinson [9] in der Nähe des Curiepunktes besonders stark auswirken.

Ausser diesen Versuchen wurden auch Testversuche an Glycerin mit 2,5 Prozent Wasser bei Raumtemperatur durchgeführt mit dem Ergebnis, dass die verwendete Apparatur und das Messverfahren auch auf Flüssigkeiten angewendet werden können.

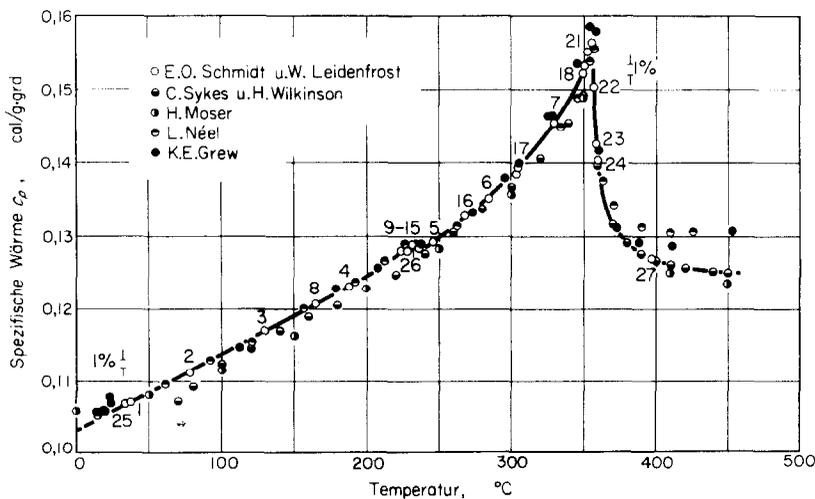


ABB 4. Die spezifische Wärme von Nickel zwischen 20° und 400°C.

## LITERATUR

1. H. MOSER, *Z. Phys.* **37**, 737 (1936).
2. C. SYKES und F. W. JONES, *J. Inst. Met.* **59**, 257 (1936).
3. W. KANGRO, *Z. Elektrochem.* **34**, 253 (1928).
4. I. BACKHURST, *J. Iron St. Inst.* **189**, 124–34 (1958).
5. E. U. FRANCK und W. SPALTHOFF, *Z. Elektrochem.* **61**, 348 (1957).
6. J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, S. 330. Clarendon Press, Oxford (1956).
7. L. NÉEL, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **207**, 1384 (1938).
8. K. E. GREW, *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 509 (1934).
9. C. SYKES und H. WILKINSON, *Proc. Phys. Soc., Lond.* **50**, 834 (1938).

**Abstract**—The exact measurement of specific heats of substances with low thermal conductivity is connected with certain difficulties, since small heat flows in such substances lead to a relatively high temperature gradient; moreover the temperature exchange occurs rather slowly. Both influences are decisive, whatever method of measurement may be used. They require additional conditions, which must be noted and complied with, when dimensioning the calorimeter and selecting the experimental conditions. These problems are discussed in this article. In this connection a solution of the equation of thermal conductivity is given for the temperature field pattern in a hollow sphere with certain initial temperature distribution, while the sphere is heated with constant thermal power from inside and adiabatically isolated on the outside.

**Résumé**—La mesure exacte des chaleurs spécifiques de substances à faible conductivité thermique entraîne certaines difficultés, car dans de telles substances de petits flux de chaleur conduisent à un gradient de température très élevé, de plus, la variation de température se fait plutôt lentement. Ces deux facteurs sont essentiels quelle que soit la méthode utilisée. Ils nécessitent des conditions supplémentaires dont il faut tenir compte et qu'il faut satisfaire lors du choix des dimensions du calorimètre et des conditions expérimentales. Ces problèmes sont étudiés. A titre d'application on donne une solution de l'équation de conduction thermique dans le cas du champ de température qui s'établit à l'intérieur d'une sphère creuse ayant une distribution de température initiale déterminée, lorsque, étant isolée à l'extérieur, on la chauffe à l'intérieur avec une puissance constante.

**Аннотация**—Точное измерение удельных теплоёмкостей веществ при низкой теплопроводности связано с определёнными трудностями, поскольку небольшие тепловые потоки в таких веществах ведут к образованию относительно высокого градиента температуры; кроме того, изменение температурного поля происходит довольно медленно. Какой бы метод измерения ни использовался, оба фактора имеют решающее значение. Эти факторы накладывают дополнительные ограничения при выборе размеров calorimetра и условий эксперимента. В связи с этим даётся решение уравнения теплопроводности для полого шара при заданном начальном распределении температуры. Нагреваемый изнутри постоянным источником тепла шар адиабатически изолирован от внешней среды.