

# Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Stoffen mit kleiner Wärmeleitzahl.

Von  
**K. Torkar und H. Zitter.**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der  
Technischen Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

*(Eingelangt am 29. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)*

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl bzw. der Wärmeleitfähigkeit beschrieben, das auf der instationären Methode beruht, und zwar auf der Messung der Geschwindigkeit der Wärmeabgabe eines zylindrischen Probekörpers an ein Wasserbad, dessen Temperaturzunahme bestimmt wird. Das Verfahren ist verwendbar für alle Stoffe mit kleiner Wärmeleitzahl, die sich als Zylinder herstellen lassen oder aber pulverförmig vorliegen. Die Methode ist nicht sehr genau, zeichnet sich aber durch eine sehr einfache Meßanordnung aus. Die Messungen selbst sind leicht und schnell durchführbar, wodurch diese Methode besonders für Reihenversuche geeignet erscheint. Die Ergebnisse einer Meßreihe an NaCl- und Schwefelpulver in Abhängigkeit von Kornklasse, Schütt- und Klopfichte werden angeführt.

## 1. Einleitung.

Im Laufe der Untersuchungen über die Eigenschaften von Pulvern, wie sie in unserem Institute durchgeführt werden, erschien es zweckmäßig, auch die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Es wurde daher die Aufgabe gestellt, eine Meßanordnung zu schaffen, die es ermöglicht, die Wärmeleitfähigkeit möglichst einfach zu ermitteln und Reihenversuche durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Methode entwickelt, die auf der Grundlage der instationären Wärmeströmung beruht, welche also die Geschwindigkeit des Temperatur- bzw. Wärmeausgleiches als Meßgrundlage verwendet. Da dieser Ausgleich bei Stoffen mit großer Wärmeleitzahl

so rasch vor sich geht, daß er mit einfachen Hilfsmitteln nicht mehr exakt erfaßt werden kann, mußte auf die Messung von Metallpulvern vorerst verzichtet werden. Dafür aber konnten Pulver aus Oxyden, Salzen usw. einfach und rasch gemessen werden.

## 2. Die theoretischen Grundlagen.

### a) Die Funktion der Temperaturverteilung.

Bei der stationären Methode, wo jedes Massenelement des Körpers während der ganzen Meßdauer eine bestimmte, gleichbleibende Temperatur hat, fließt ein konstanter Wärmestrom  $i = Q/t$  (Wärmemenge/Zeiteinheit). Dieser hängt ab vom Querschnitt  $f$ , vom Temperaturgefälle  $U_2 - U_1$  längs der Strecke  $x$  und von der spezifischen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ . Die stationäre Wärmeleitgleichung lautet dann:

$$Q = \lambda \cdot \frac{f}{x} \cdot (U_2 - U_1) \cdot t. \quad (1)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die Dimension von  $\lambda$  mit  $\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ .

Bei der instationären Messung hat der gesamte Meßkörper nur am Anfang und am Ende der Messung für alle Massenelemente dieselbe Temperatur  $U_1$  bzw.  $U_2$ . Die Temperaturverteilung während des Wärmeaustausches gewinnt man aus der stationären Wärmeleitgleichung, indem man die dort vorausgesetzte Linearität des Temperaturgefälles nur für kleinste Strecken  $dx$  und für kleinste Zeitintervalle  $dt$  ansetzt. Man erhält:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot \varrho} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) = a \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad (2)$$

wobei  $c$  die spezifische Wärme und  $\varrho$  die Dichte bedeuten. Den Ausdruck  $\frac{\lambda}{c \cdot \varrho} = a$  bezeichnet man als die Temperaturleitzahl; sie hat die Dimension  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Gl. (2) ist die *Fouriersche* Differentialgleichung der reinen Wärmeleitung für den eindimensionalen Fall. Diese Differentialgleichung kann man auf das Zylinderproblem übertragen und unter Verwendung von *Bessel-Funktionen* integrieren (siehe z. B. *B. Baule*<sup>1</sup>).

Wenn im Inneren eines Zylinders vom Radius  $r = 1$  und der Länge  $= \infty$  zur Zeit  $t = 0$  an allen Punkten die Temperatur  $U = 1$  herrscht und der Mantel konstant auf der Temperatur  $= 0$  gehalten wird, dann erhält man als Lösung für die Verteilung der Temperatur  $U$  (in Abhängigkeit von der Entfernung  $r$  von der Zylinderachse und von der Zeit  $t$ ) die Beziehung:

<sup>1</sup> *B. Baule*, Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd. VI, S. 56ff. Leipzig: Verlag von S. Hirzel, 1952.

$$U(r, t) = 2 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_{\nu} \cdot J_1(\omega_{\nu})} \cdot J_0(\omega_{\nu} r) \cdot e^{-\omega_{\nu}^2 \cdot a \cdot t} \quad (3)$$

Die Änderung der Temperatur mit der Zeit an der Stelle  $r = 0$ , also in der Zylinderachse, ergibt sich daraus mit:

$$U(0, t) = 2 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_{\nu} \cdot J_1(\omega_{\nu})} \cdot e^{-\omega_{\nu}^2 \cdot a \cdot t} \quad (4)$$

$J_0$  und  $J_1$  sind *Bessel*-Funktionen nullter bzw. erster Ordnung und  $\omega_{\nu}$  deren Nullstellen. Die Zahlenwerte dieser Funktionen können in Tabellenwerken z. B. von *E. Jahnke* und *F. Emde*<sup>2</sup> nachgeschlagen werden.

Mit Hilfe der Gl. (4) ist es möglich, Bestimmungen der Temperaturleitzahl durchzuführen, indem man den zu messenden Stoff in Zylinderform bringt und die Kinetik des Temperatursausgleiches durch ein Thermolement verfolgt, das in einer Bohrung in der Zylinderachse angebracht ist. Auf diesem Prinzip beruhen bisher bekanntgewordene Methoden zur Bestimmung der Temperaturleitzahl, wie z. B. die von *E. D. van Rest*<sup>3</sup>, *F. Gottwald*<sup>4</sup> und *K. Überreiter* und *H. J. Orthmann*<sup>5</sup>.

Dieses Anbohren des Zylinders ist aber für manche Stoffe nicht ohne weiteres durchführbar. Um auch in diesem Falle messen zu können, wurde ein anderes Verfahren entwickelt, welches sich aus dem angeführten ableiten läßt.

#### b) Die Funktion der Wärmeabgabe.

Bei diesem jetzt zu besprechenden Verfahren wird nicht die Temperatur gemessen, sondern die Wärmemenge, die der auf eine bestimmte Temperatur gebrachte Körper (Zylinder) nach dem Eintauchen in ein Wasserbad an dieses abgibt; diese Abgabe wird ebenfalls mit der Zeit verfolgt.

Gesucht ist also der Wärmehalt  $Q$  eines Zylinders in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Die früher abgeleitete Temperaturfunktion (3) gibt mir die Temperatur von jedem Volumselement

$$dV = r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz$$

des Zylinders in jeder Entfernung  $r$  von 0 bis 1 und zu jeder Zeit  $t$  von 0 bis  $\infty$ .

In jedem dieser Volumselemente  $dV$  ist zu der Zeit  $t$  die Wärme

$$dQ = c \cdot \rho \cdot dV \cdot U(r, t)$$

<sup>2</sup> *E. Jahnke* und *F. Emde*, Funktionentafeln, S. 166ff. Leipzig-Berlin: Verlag Teubner, 1938.

<sup>3</sup> *E. D. van Rest*, Proc. Physic. Soc. 46, 537 (1934).

<sup>4</sup> *F. Gottwald*, Kunststoffe 29, 248 (1939).

<sup>5</sup> *K. Überreiter* und *H. J. Orthmann*, Z. Naturforsch. 5 a, 101 (1950).

enthalten. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Temperaturleitzahl bzw. der Wärmeleitzahl sollen im folgenden nicht berücksichtigt werden.

Zum Wärmehalt des gesamten Zylinders kommt man nun durch Integration über alle  $dV$ . Dabei soll der Zylinder die Höhe  $h$  besitzen und  $c$  und  $\varrho$  überall den gleichen Wert haben:

$$\begin{aligned}
 Q &= c \cdot \varrho \int_{z=0}^{z=h} \int_{r=0}^{r=1} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} U(r, t) \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz = \\
 &= 2 \pi h c \varrho \int_{r=0}^{r=1} U(r, t) \cdot r \cdot dr = \\
 &= 4 \pi h c \varrho \int_{r=0}^{r=1} \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_\nu \cdot J_1(\omega_\nu)} \cdot J_0(\omega_\nu r) \cdot e^{-\omega_\nu^2 \cdot a \cdot t} \cdot r \cdot dr. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Zur Lösung des Integrals

$$\int_{r=0}^{r=1} J_0(\omega_\nu r) \cdot r \cdot dr \quad (6)$$

substituiert man  $\omega_\nu \cdot r = x$  und wendet die Identität

$$\int_0^x J_0(r) \cdot r \cdot dr \equiv x \cdot J_1(x)$$

an.

Das Integral (6) errechnet sich dann mit:

$$\frac{1}{\omega_\nu^2} \cdot \int_{x=0}^{x=\omega_\nu} J_0(x) \cdot x \cdot dx = \frac{1}{\omega_\nu} \cdot J_1(\omega_\nu).$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gl. (5) ein, so erhält man die Funktion:

$$Q = 4 \pi h c \varrho \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_\nu^2} \cdot e^{-\omega_\nu^2 \cdot a \cdot t} \quad (7)$$

welche gestattet, den Wärmehalt des Zylinders zu jeder Zeit  $t$  mit beliebiger Genauigkeit auszurechnen.

Der Ausdruck  $\pi h c \varrho$  ist aber nichts anderes als der gesamte Wärmehalt des Zylinders bei dem angenommenen Radius = 1. Dividiert man daher durch  $\pi h c \varrho$ , so erhält man auf der linken Seite der Gleichung den Anteil des ursprünglichen Gesamtwärmehaltes ( $\times 100 =$  Prozente), der nach der Zeit  $t$  noch im Zylinder vorhanden ist. Die Differenz auf 1 ergibt dann den Anteil  $\bar{Q}$ , welcher bereits an das Bad abgegeben wurde. Diese Größe wird bei der Messung dann tatsächlich bestimmt. Es ist also

$$\bar{Q} = 1 - 4 \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\omega_{\nu}^2} \cdot e^{-\omega_{\nu}^2 \cdot a \cdot t} \quad (8)$$

Zur numerischen Auswertung seien hier noch die ersten Werte für  $\omega_{\nu}$  angeführt:

$\nu =$	1	2	3	4	5
$\omega_{\nu} =$	2,4048	5,5201	8,6537	11,7915	14,9304

Wenn man als Einheit der Längenmessung nicht den Radius des Zylinders nimmt, sondern diesen  $R$  nennt, so kommt an Stelle von  $a \cdot t$

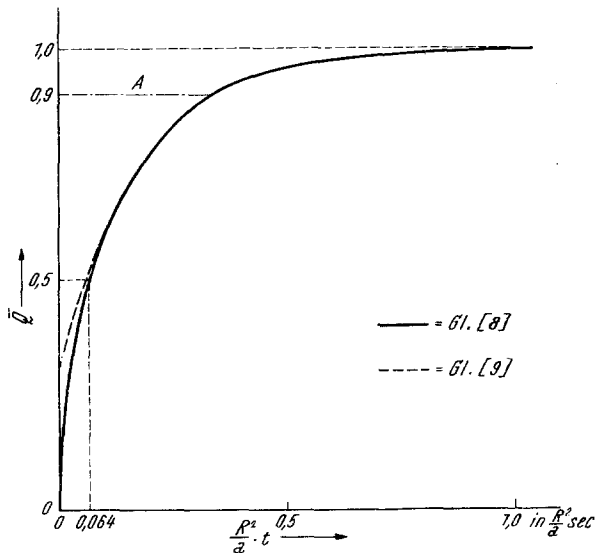


Abb. 1.

in Gl. (8) der Ausdruck  $\frac{a}{R^2} \cdot t$ . In dem entsprechenden Diagramm (Abb. 1) ist die Abszisse in Einheiten  $\frac{R^2}{a}$  geteilt, welcher Ausdruck die Dimension einer Zeit hat, weil nach Gl. (2) die Konstante  $a$  von der Dimension  $l^2/t$  ist. Dieses *universelle* Diagramm gibt das Verhalten jedes Stoffes bei jedem beliebigen Radius  $R$  wieder.

Liegt z. B. ein Zylinder mit dem Radius = 2 cm aus einem Stoff mit der Temperaturleitzahl  $a = 1,8$  (Silber) vor, so ersieht man aus dem Diagramm, daß dieser Zylinder seine Wärme zur Hälfte ( $\bar{Q} = 0,5$ ) nach  $\frac{0,064 \cdot R^2}{a} = 0,142$  Sek. abgegeben hat.

Auf Grund dieses universellen Diagrammes kann dann eine Auswertung der Meßergebnisse leicht durch Vergleichen der Abszissenmaßstäbe vorgenommen werden. Man braucht nur bei einem beliebigen

Ordinatenwert (z. B.  $\bar{Q} = 0,9$ ) die dazugehörigen Abszissenwerte der universellen ( $= A$ ) und der gemessenen Kurve ( $= A'$ ) zu dividieren:

$$\frac{a}{R^2} = \frac{A}{A'}$$

Betrachtet man Gl. (8) nach dem Einsetzen der angegebenen Zahlenwerte für  $\omega$ , so sieht man, daß diese Reihe stark konvergiert. Nur für die Berechnung der Kurve in der Nähe des Anfangspunktes  $t = 0$  müssen mehrere Glieder berücksichtigt werden. Im weitaus größten Teil der Kurve — auch dort, wo dann die Auswertung vorgenommen wird — genügt für die Berechnung das 1. Glied der Reihe. Für den Hauptteil der Kurve gilt also mit hinreichender Genauigkeit:

$$\bar{Q} = 1 - t \cdot \frac{1}{2,4048^2} \cdot e^{-2,4048^2 \cdot \frac{a}{R^2} \cdot t} \quad (9)$$

Der Verlauf der Gl. (9) ist in Abb. 1 strichliert wiedergegeben. Daraus ergibt sich auch die Möglichkeit, die Meßergebnisse ohne Vergleich mit der universellen Kurve auszuwerten. Es gilt

$$a = \frac{R^2}{2,511 \cdot t} \cdot [-\log(1 - \bar{Q}) - 0,160] \quad (10)$$

Die Auswertung kann auch graphisch durch Einzeichnen der gemessenen Punkte auf halblogarithmischem Papier erfolgen. Die Neigung der Geraden ist dann  $-\frac{2,511 a}{R^2}$  (vgl. Abb. 4).

### 3. Beschreibung der Apparatur.

#### a) Für zylinderförmige Körper.

Die zur Messung notwendige Apparatur kann bei dieser Methode sehr einfach gehalten werden. Man benötigt dazu ein etwas breiteres *Deuar*-Gefäß (ungefähr 8 bis 10 cm Durchmesser), wie es auch für kalorimetrische Messungen verwendet wird. Es ist mit einer wärmeisolierenden Platte (Kork) verschlossen, in welcher drei Öffnungen angebracht sind. Eine Öffnung dient zur Einführung des zylindrischen Probekörpers. Durch die beiden anderen Öffnungen ragen ein schnelllaufender Rührer und das Temperaturmeßgerät in das Gefäß. Der Probekörper wird durch Einhängen in ein Wasserbad oder in einen Ofen auf die gewünschte Anfangstemperatur gebracht (40 bis 90° C). Die Abmessungen der verwendeten Zylinder waren  $R = 1$  cm und  $h = 8$  bis 10 cm. Das Verhältnis  $h/R$  soll möglichst groß sein, doch wird dieser Forderung praktisch eine Grenze gesetzt durch die Dimensionen des *Deuar*-Gefäßes bzw. durch die Notwendigkeit, ein nicht zu kleines Volumen zu haben, damit die Abkühlung nicht zu rasch vor sich geht.

Als Temperaturmeßgerät ist die Verwendung eines sehr empfindlichen Widerstandsthermometers zu empfehlen. Für die meisten Zwecke genügt aber auch ein *Beckmann*-Thermometer, welches auch wir verwendet haben. Es hat zwar den Nachteil einer gewissen Trägheit, doch spielt diese in dem flachen Bereich der Kurve, wo auch die Auswertung vorgenommen wird,

praktisch keine Rolle. Eventuell kann man eine entsprechende Korrektur vornehmen.

Die Menge des Wassers im *Dewar*-Gefäß braucht bei der Bestimmung der Temperaturleitzahl nicht gemessen werden, da die vom Zylinder abgegebene Wärmemenge dem Anstieg des Thermometers direkt proportional ist. Zur Auswertung wird dann der gesamte Temperaturanstieg gleich 1 gesetzt, das heißt, es wird die Wärmemenge in Anteilen des gemessenen Temperaturintervalles angegeben.

Der Vorgang bei der Messung ist folgender: Nach Einschalten der Rührung und Feststellen des Temperaturganges wird der vorher erwärmte

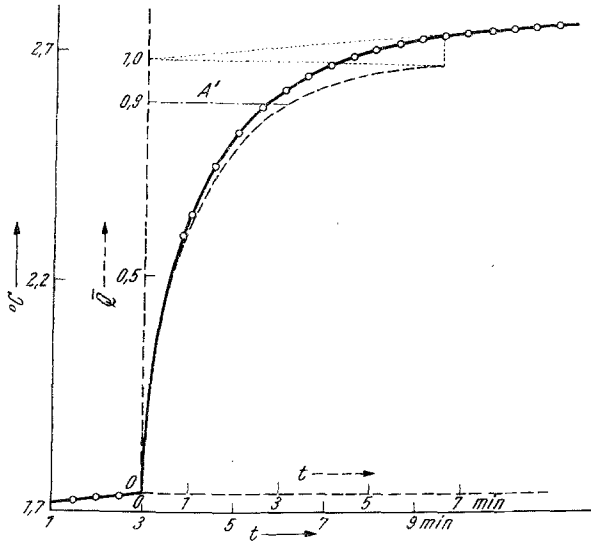


Abb. 2.

Probekörper rasch eingesenkt und diese Zeit festgestellt. Von da ab wird die Temperatur des Bades alle 20 bis 30 Sek. abgelesen, bis der Wärmeausgleich vollendet ist (5 bis 10 Min.). Dann wird noch einige Zeit der weitere Temperaturgang verfolgt.

Zur Auswertung muß zunächst von jedem gemessenen Punkt der festgestellte Temperaturgang abgezogen werden, das heißt, die Temperaturzunahme, die auch ohne Eintauchen des Probekörpers erfolgt wäre (vgl. punktierte Linien in Abb. 2 und 3), wodurch eine zweite Kurve entsteht, deren gesamte Temperaturdifferenz nur mehr durch die vom Körper abgegebene Wärmemenge bestimmt wird. Diese Temperaturdifferenz wird nun gleich 1 gesetzt und die Kurve entweder umgezeichnet oder noch einfacher der Ordinatenmaßstab entsprechend verändert. In Abb. 2 sind die Verhältnisse für eine Messung an Schwefel wiedergegeben. Die Ablesungen am *Beckmann*-Thermometer, gegen die Zeit aufgetragen, ergeben die voll ausgezogene Kurve. Nach Durchführung der Korrektur

bezüglich des Temperaturganges erhält man die strichlierte Kurve. Durch ihren Ursprung wird ein zweites Achsenkreuz gelegt. An der Ordinate wird die gesamte Temperaturerhöhung gleich 1 gesetzt und dementsprechend z. B. der Punkt  $\bar{Q} = 0,9$  gefunden. Der Abszissenwert  $A'$  in diesem Punkt kann dann direkt mit der Strecke  $A$  in Abb. 1 verglichen werden.

Will man die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  berechnen, so muß noch die spezifische Wärme  $c$  und die Dichte  $\rho$  bekannt sein.

$$\lambda = a \cdot c \cdot \rho.$$

Sind sie von vornherein nicht bekannt, so können sie in einem Arbeitsgang mitbestimmt werden. Die Dichte ergibt sich ohne weiteres aus dem Gewicht und dem Volumen des Zylinders. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme muß dann allerdings der Wasserwert des Kalorimeters bekannt sein. Die gesamte abgegebene Wärmemenge entspricht dann  $R^2 \pi h c \rho (U_1 - U_2)$ , woraus  $c$  für diese Zwecke hinreichend genau berechenbar ist. Diese Bestimmung braucht nicht näher beschrieben werden, da sie allgemein bekannt ist.

#### b) Für Pulver.

Um gibt man einen Zylinder aus einem schlecht leitenden Material an der Mantelfläche mit einem dünnen Blechstreifen eines sehr gut leitenden (Cu- oder Ag-Blech) und verfährt bei der Messung damit wie oben beschrieben, so wird durch diesen Cu-Mantel die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe nicht verändert. Die Geschwindigkeit wird nach wie vor durch den langsamsten Vorgang, also durch die Wärmeabgabe des schlecht leitenden Stoffes bestimmt. Die Kinetik wird also nicht verändert, wohl aber muß die Wärmekapazität des Cu-Mantels berücksichtigt werden. Wenn man die Wärmekapazität des hohlen Blechzylinders allein in einem Vorversuch bestimmt und diesen Wert von der gemessenen Kurve abzieht, muß die gleiche Kurve resultieren wie bei einer Messung desselben schlecht leitenden Körpers ohne Cu-Mantel. Dies wurde überprüft und bestätigt gefunden. Bedingung dabei ist, daß sich zwischen dem schlecht leitenden Material und dem Cu-Mantel keine Luftpolster befinden.

Mit dieser Methode können daher Pulver — auch aus wasserlöslichen Substanzen — leicht und einfach vermessen werden.

In Abb. 3 ist die Messung an einem NaCl-Pulver wiedergegeben.

Nach der Korrektur bezüglich des Temperaturganges wird von jedem Punkt die Temperaturerhöhung (hier  $0,19^\circ \text{C}$ ) abgezogen, die die leere Kupferhülse unter denselben Bedingungen in einem Vorversuch ergeben hat. Bei der so erhaltenen Kurve wird wieder die gesamte Temperaturdifferenz gleich 1 gesetzt und wie früher verfahren.

Will man aus dem so erhaltenen Wert für die Temperaturleitzahl  $a$  die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Pulvers erhalten, so kann man entweder die spezifische Wärme des Pulvers  $\bar{c}$ , wie schon besprochen, kalorimetrisch



mitbestimmen ( $\lambda = a \cdot \bar{c} \cdot \rho$ ) oder bei definierten Stoffen auch berechnen. Da die spezifische Wärme eine skalare Größe ist, muß sie der Raumerfüllung des Pulvers direkt proportional sein, wenn man die Anteile der Luft in den Poren als sehr kleine Werte nicht in Rechnung setzt. Es ist dann

$$\bar{c} = c \cdot \frac{\rho}{d}$$

wenn  $c$  = die spez. Wärme des einzelnen Pulverteilchens,  $d$  = die Dichte des einzelnen Pulverteilchens,  $\rho$  = die gemessene (scheinbare) Dichte des gesamten Pulvers ist.

Für  $\lambda$  folgt daraus:

$$\lambda = \frac{a \cdot c \cdot \rho^2}{d}$$

Auf diese Weise haben wir die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Pulver von der Korngröße, der Schütt- und der Klopf-dichte bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und Meßergebnisse ist in der Diplomarbeit von H. Zitter<sup>6</sup> wiedergegeben.

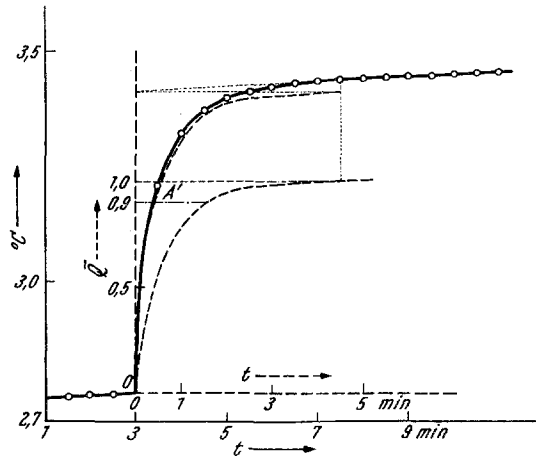


Abb. 3.

#### 4. Die Genauigkeit der Methode.

Die Methode ist nicht sehr genau, jedoch wird diese Ungenauigkeit durch die einfache und rasche Durchführung der Messungen besonders bei Reihenversuchen aufgewogen.

Als Ursachen der Ungenauigkeit sind zu nennen:

1. Die Unmöglichkeit das Verhältniss  $h/R$  gleich  $\infty$  zu machen, wie es theoretisch gefordert wird.
2. Die Temperaturabhängigkeit von  $a$  bzw.  $\lambda$  und  $c$  ist nicht berücksichtigt worden. Die Auswertung erfolgt allerdings meist in einem Gebiet, wo der Versuchskörper nahe der Zimmertemperatur ist, so daß diese Ungenauigkeit dadurch etwas eingeschränkt wird.
3. Die geringe Temperaturerhöhung des Bades, das theoretisch konstant bleiben soll.

Die Genauigkeit wird um so kleiner, je rascher die Abkühlung erfolgt. Bei Vermeidung subjektiver Fehler kann der Fehler bei Temperaturleitzahlen bis zu  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  innerhalb  $\pm 5\%$  gehalten werden.

<sup>6</sup> H. Zitter, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz (1952).

Die Reproduzierbarkeit liegt innerhalb der Fehlergrenze, beträgt also auch  $\pm 5\%$ .

Es soll hier noch erwähnt werden, daß *Überreiter* und *Orthmann*<sup>5</sup> feststellen, daß die Temperaturleitzahl sehr empfindlich auf Verunreinigungen anspricht, eine Feststellung, die wir auch bei Messungen an Naphthalin gefunden haben.

## 5. Ergebnisse einiger Messungen.

### a) An kompakten Körpern.

Zur Überprüfung der Apparatur wurde zunächst die Temperaturleitzahl zweier bekannter Stoffe gemessen, und zwar von Naphthalin und Schwefel. Da die Auswertung am besten bei  $\bar{Q} = 0,8$  bis  $0,9$  vorgenommen wird und die Abkühlung durchwegs von ungefähr  $60^\circ$  auf  $20^\circ$  erfolgte, dürften die gemessenen Werte für *a* einer Temperatur von ungefähr  $30^\circ$  entsprechen.

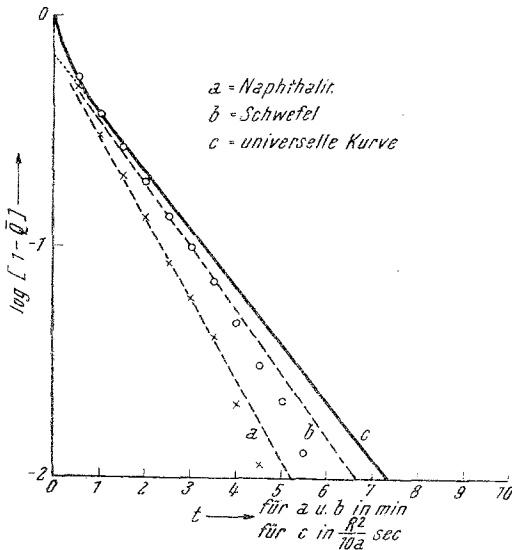


Abb. 4.

(siehe Abb. 4). Die ersten Punkte liegen meist etwas zu hoch, wohl infolge der zu Beginn abgegebenen großen Wärmemenge, dessen Ausgleich einige Zeit benötigt. Die Punkte im rechten Teil der Geraden sind unsicher, da sich hier ein geringer Fehler beim Abziehen des Temperaturganges infolge der logarithmischen Teilung sehr stark bemerkbar macht. Es ergibt sich auch hier, daß die Auswertung am besten bei  $\bar{Q} = 0,8$  bis  $0,9$  erfolgt. Man kann entweder die Abszissenmaßstäbe vergleichen oder die Neigung der Geraden bestimmen.

Für *Naphthalin* ergibt sich nach Kurve *a* der Abb. 4 eine Temperaturleitzahl von  $a = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . In der Arbeit von *Überreiter* und *Orthmann*<sup>5</sup> ist die Temperaturleitzahl von Naphthalin bei  $30^\circ \text{C}$

mit  $2,45 \cdot 10^{-3}$  angegeben. Der gefundene Wert liegt somit innerhalb der Fehlergrenze. Legt man für die Dichte und die spezifische Wärme die Werte  $\rho = 1,168$  und  $c = 0,32$  zugrunde, so errechnet sich damit eine Wärmeleitzahl  $\lambda = a \cdot c \cdot \rho = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ . Dieser Wert steht durchaus in Übereinstimmung mit den von *A. Eucken*<sup>7</sup> gefundenen Werten: bei  $0^\circ$  ist  $\lambda = 9,0 \cdot 10^{-4}$  und bei  $35^\circ$  (von *Eucken* extrapoliert) ist  $\lambda = 8,0 \cdot 10^{-4}$ .

Für *Schwefel* ergibt sich nach Kurve *b* der Abb. 4 ein Wert von  $a = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Der von *Überreiter* und *Orthmann* gefundene Wert von  $a = 1,76 \cdot 10^{-3}$  ist um zirka 5% niedriger. Setzt man hier für  $\rho = 2,07$  und  $c = 0,177$  ein, so errechnet sich für die Wärmeleitzahl ein Wert von  $\lambda = 6,74 \cdot 10^{-4}$ . Auch dieser Wert steht im Einklang mit den von *Eucken*<sup>6</sup> gefundenen Werten: bei  $0^\circ$  ist  $\lambda = 7,0 \cdot 10^{-4}$  und bei  $35^\circ$  (von *Eucken* extrapoliert) ist  $\lambda = 6,4 \cdot 10^{-4}$ .

Die Ergebnisse der Messungen mit diesen zwei Substanzen sind demnach zufriedenstellend und stimmen mit den von *Überreiter* und *Orthmann* bzw. von *Eucken* gefundenen Werten innerhalb der Fehlergrenze überein.

#### b) Messungen an Pulvern.

Es wurden von NaCl und Schwefel durch Zermahlen Pulver hergestellt und von beiden Stoffen je 3 Kornklassen untersucht, und zwar Kornklasse 1 = 1 bis 2 mm, Kornklasse 2 = 0,2 bis 0,5 mm und Kornklasse 3 = kleiner als 0,5 mm Durchmesser.

Tabelle 1.

Stoff	Kornklasse und Schüttungs- art	Dichte	$a \cdot 10^{+3}$	$\lambda \cdot 10^{+4}$
NaCl	1 s	0,76	2,35	1,30
	1 k	0,87 <sub>5</sub>	3,50	2,56
	2 s	0,98	2,64	2,43
	2 k	1,15	3,06	3,88
	3 s	0,79 <sub>5</sub>	2,79	1,69
	3 k	1,20	3,80	5,25
Schwefel	1 s	0,89 <sub>8</sub>	1,56	0,97
	1 k	1,11	1,39 <sub>5</sub>	1,33
	2 s	0,84 <sub>2</sub>	1,61 <sub>5</sub>	0,88
	2 k	1,07	1,52	1,34
	3 s	0,66	1,80	0,60
	3 k	1,10	1,79 <sub>5</sub>	1,67

<sup>7</sup> *A. Eucken*, Ann. Physik (4) **34**, 185 (1911).

Von den so erhaltenen Pulvern wurde jeweils die Temperaturleitzahl bei der Schüttdichte ( $s$ ) und der Klopfdichte ( $k$ ) bestimmt. Die Berechnung der Wärmeleitzahl erfolgte nach Absatz 3 b. Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle 1 zusammengestellt.

In Abb. 5 sind diese Ergebnisse graphisch zusammengestellt. Trägt man die Wärmeleitzahl  $\lambda$  gegen die Dichte  $\rho$  auf und verbindet man die Werte für die Schütt- und Klopfdichte jeder Kornklasse miteinander, so ergeben sich ziemlich parallel liegende Geraden, die für jeden der

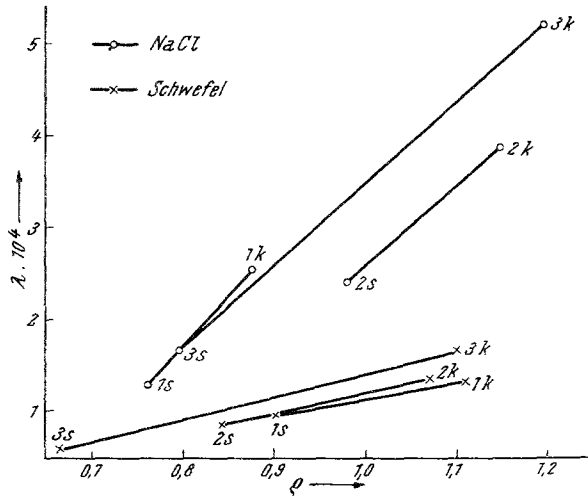


Abb. 5.

beiden Stoffe eine andere Neigung haben. Die Geraden für die Kornklassen 1 weichen davon etwas ab, was dadurch begründet sein könnte, daß bei diesen groben Pulvern (1 bis 2 mm) die Randbezirke im Meßzylinder ( $\varnothing$  20 mm) bereits eine merkliche Rolle spielen. Die größten Unterschiede in der Dichte und der Wärmeleitfähigkeit zeigten die Kornklassen 3, also die feinen und weitgehend polydispersen Pulver.

Wir danken dem Vorstände der Institute für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz, Herrn Prof. Dr. G. F. Hüttig, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, für seine wertvollen Ratschläge und seine Unterstützung.

Ferner danken wir auch Herrn Prof. Dr. B. Baule der Technischen Hochschule Graz für die Durchsicht und Überprüfung der mathematischen Ableitungen.