[Aus dem Hygienischen Institut der Universität Leipzig.]

Wärmeleitung keramischer Materialien.

Von

Dr. Tschaplowitz.

Bei schlechten Wärmeleitern — Halbleitern — ist es schwierig, bei Formsteinen keramischer Materialien aber unmöglich, Wärmeleitungskoeffizienten mit gleicher Sicherheit wie bei guten Leitern zu bestimmen. Es geht das schon aus den vielen in weiten Grenzen — zwischen 0.0005 und 0.0035 Kalorien — schwankenden, für die Konstante k in der Literatur angegebenen Werten hervor. Die Schwierigkeiten beruhen nicht nur darin, daß wir keinen vollkommen wärmedichten Stoff besitzen, um Körper bis auf zwei gegenüberstehende Flächen einhüllen zu können, und es bei porösen Körpern ausgeschlossen ist, Untersuchungen im luftleeren Raum anzustellen, sondern (außer anderem) auch darin, daß aus gleichem Grunde jede vollkommen dichte Berührung mit einem Kalorimeter wie mit anderen festen Körpern überhaupt ausgeschlossen ist. Endlich ist es schwierig, gleichmäßig fließende Wärmequellen herzustellen; die indirekten Methoden aber tragen die Unsicherheiten aller indirekten Verfahren.

Der Wärmeleitungskoeffizient k speziell der Tonmaterialien ist in der letzten Zeit mehrfach Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Die „Tonindustriezeitung“ berichtet in den Jahrgängen 1909 bis 1915 allein über sieben zum Teil mit vielen Unkosten ausgeführten Experimentaluntersuchungen. Es werden folgende Werte angegeben: Osann fand in feuerfesten Steinen eines Winderhitzers k gleich 0.0005 bis 0.0020; Wologdin fand bei „roten Tonziegeln“ 0.0033 bis 0.003; Clement und Egy in „feuerfesten Ziegelsteinen“ 0.00209 bis 0.00259; Gröber in „Münchener Hand- und Maschinenziegeln“ 0.006; Goerens bei Schamotte 0.091; Poensgen in Ziegeln 0.24 bis 0.47 und in Ziegelmauern 0.28 bis 0.35; Heyn, Bauer und Wetzels in „feuerfesten Baustoffen“ 0.0009 bis 0.0027.

Die zuletzt angeführten Forscher haben besonders umfängliche Untersuchungen an sieben verschiedenen Steinarten angestellt und in einem ausführlichen, auch die verschiedenen Methoden kritisch beleuchtenden Bericht veröffentlicht.¹

Aus den Untersuchungen insgesamt geht hervor, daß die Porosität, das spezifische Gewicht, Volumengewicht, Wärmekapazität, Höhe der Brenntemperatur, wie auch der Untersuchungstemperatur, endlich die Art der chemischen Bestandteile der Steine auf diese Konstante Einfluß nehmen. Von älteren Untersuchungen sei verwiesen auf Kerl (Cramer und Hecht) „Tonindustrie“, in welchem Werke sich folgende interessante Zahlen finden:

Gold	10000
Porzellan	12.2
Ofenkacheln	11.4
Marmor	23.6
Weißer Marmor (nach Hecht) . .	0.0027
Basalt	0.0052

Angegeben ist daselbst: die Wärmeleitfähigkeit steht im direkten Verhältnis zur Dichtigkeit. Gegenstände mit erdigem Bruch leiten die Wärme weniger als solche mit glasischem Bruch. In Börnstains Tabellen findet sich bei Ton unter 360 bis 750° Celsius $k = 0.00209$ bis 0.00366 .

Angesichts der (auch bei einheitlicher Berechnung) außerordentlich abweichenden Zahlen, auch aus Gründen praktischer Erfahrung erheben sich Zweifel an der Gültigkeit der aufgezählten Koeffizienten. Es ist jedoch erforderlich, zur Vergleichung einander ähnlicher Materialien verlässliche Zahlenausdrücke und eine möglichst einfache Methode zur Auffindung derselben zu besitzen. Aus diesem Grunde und um überhaupt zur Erkenntnis des Wärmeverkehres in einseitig erhitzten Mineralien zu gelangen, wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche angestellt.

A.

Zunächst wurden, um die beim Erhitzen eintretende Temperaturerhöhung direkt zu beobachten, auf nachfolgend beschriebene Weise verfahren. Um dabei auch praktisch verwertbare Zahlen zu erhalten, wurden Formsteine aus Schamotte und Ziegelmasse der gewöhnlichen Dimensionen ($6.5 \times 12 \times 25$ cm) verwendet und in verschiedener Weise erhitzt. In bestimmten Entfernungen wurden Bohrungen mit eingesetztem

¹ Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde West 1914.

Thermometer angebracht, deren vollkommenere Berührung durch Quecksilber vermittelt wurde.

I. Um zu erkennen, ob die bei diesen Materialien vorauszusetzenden Ungleichmäßigkeiten des inneren Gefüges dem allseitig strahlenförmig sich fortpflanzenden Wärmefluß gegenüber wesentliche oder störende Größen anzunehmen vermögen, wurde folgender Versuch angestellt.

Auf einer der großen Flächen des Versuchssteines wurden fünf je 4 cm tiefe und 8 mm weite Bohrungen, eine derselben in der Mitte, die vier anderen symmetrisch wie in beifolgender Zeichnung, je 9·5 cm entfernt, eingetrieben. In jede Bohrung wurde Quecksilber eingefüllt und

ein Thermometer eingestellt. Der Stein wurde unterhalb der Mitte erhitzt. Um diese Stelle einzugrenzen, wurde er auf eine große, 6 cm dicke, in der Mitte mit einer 4 cm weiten Öffnung versehene Schamotteplatte gelegt und die Bunsenbrennerflamme unter diese Öffnung gestellt. Das Thermometer der mittelsten Bohrung war demnach nur 2·5 cm über der erhitzten Stelle, die anderen mit 1, 2, 3, 4 bezeichneten Thermometergefäße waren je an 11 cm von derselben entfernt. Die Beobachtung ergab folgendes:

Das Fortschreiten der Temperatur in verschiedenen Richtungen findet nicht sehr gleichmäßig statt, doch halten sich die Unterschiede außerhalb störender Grenzen.

II. Hierauf wurden, um das zeitliche Fortschreiten der Temperatur in der Hauptrichtung eines Steines bei einseitigem Erhitzen zu beobachten, je ein Schamottestein und ein Ziegelstein auf ihre kleinsten Flächen gestellt und daselbst erhitzt, während die entgegengesetzte Fläche im Mittelpunkt mit einer 3·5 cm tiefen Bohrung und diese mit Quecksilber und einem Thermometer versehen wurde. Das Thermometergefäß befand sich sonach etwa 22 cm von der Hitzequelle entfernt.

Die Temperatur der untersten Fläche bzw. der untersten Steinschicht konnte durch Stellen der Bunsenbrennerflamme annähernd reguliert werden.

Die Oberflächentemperatur eines Körpers ist schwer festzustellen — nicht nur, weil eine Fläche kein Körper ist und somit keine Temperatur anzunehmen vermag, sondern namentlich auch deswegen, weil wir es bei der Untersuchung stets mit zwei Körpern meist ungleicher Temperatur zu tun haben, zwischen welche wir unsere Thermometer (Thermoelemente) bringen müssen. Ist der eine dieser Körper Luft, so

treten überdies die strömenden Bewegungen derselben, sowie die Strahlung des Körpers störend auf. Bei allen Körpern kann deshalb erst in einer gewissen Tiefe eine sichere Temperatureaufnahme erfolgen, oder es muß als annähernder Ersatz durch Vermittlung von Quecksilberschaltung die Temperatur aufgenommen und alsdann mit dem Thermometer gemessen werden.

Wenn ebene Flächen der uns vorliegenden Tonmaterialien von heißen Gasen oder Flammen berührt werden, so erstreckt sich eine erste heißeste Zone kaum bis in eine Tiefe von einem oder einigen Millimetern. Von hier an nimmt die Temperatur sehr rasch ab, so daß Interpolieren in der Nähe erhitzter Flächen unsichere Resultate ergibt. Außerdem besitzen gebrannte Formsteine in ihren äußersten Schichten infolge von Sinterungen eine von dem Innern abweichende Struktur. Folgendes sind die spezifischen Gewichte äußerer Splitter und andererseits dem Innern entnommener Brocken.

Ziegelstein: äußerste Schicht	2·356
innere Partikel	2·224

Die Temperatur der oberen Bohrung wurde alle 10 Minuten angeschrieben, und die Erhitzung so lange fortgesetzt, als das Thermometer stieg, und bei gleichbleibender Flamme keine Temperaturerhöhung weiter eintrat, sondern dieser Gleichgewichtszustand zwischen Wärmeeinfluß, seitlicher Abstrahlung und anderen Störungen auftrat. Die Zahlen der angelegten Tabellen ergeben ein Bild des Temperaturanstieges in der Achse des Steines in 22 cm Entfernung vom Wärmeeinfluß, wobei die Temperatur der untersten Schicht auf rund 430° C bestimmt wurde.

Die Temperatur schreitet in beiden Steinen in dieser Entfernung außerordentlich langsam und ungleichmäßig vor (die Differenzen zwischen zwei Ablesungen sind sehr verschieden). Den höchsten Stand erreicht sie erst nach 90 bzw. 150 Minuten. Er beträgt nur 31° C bzw. 41° C. Die Zunahme über die Anfangstemperatur beträgt also nur 14° C bzw. 20° C.

Die Zahlen gehen bei den Schamottesteinen ziemlich parallel, während sie bei den Ziegelsteinen sich in den beiden ersten Stunden sehr getrennt voneinander halten (auf Grund größerer individueller Verschiedenheiten).

Daß die Schamotte ihre Höchsttemperatur später als die Ziegel erreicht, dürfte in der höheren spezifischen Wärme, die zu 0·248 bestimmt wurde, begründet sein. Die Kapazität der Ziegel fand sich gleich 0·209.

III. Zum Zweck der Temperaturermittlung einer dünnen, unmittelbar über der Flamme befindlichen Schicht wurde folgendermaßen verfahren:

a) Es wurden kleine Tongefäße mit nur millimeterdickem Boden angewendet, auch hergestellt, mit einem Stickstoff-Quecksilberthermometer versehen und, nachdem der Raum über der Thermometerkugel mit Pulver gleicher Masse ausgefüllt war, in der bestimmten Höhe über der Flamme aufgestellt. Nach wenigen Minuten erreichten die Thermometer die Temperaturen von 428° C bzw. 430, 426 und 429° C. Es kann wohl angenommen werden, daß die Temperatur einer gleich dünnen Schicht eines Steines bei gleicher Flamme eine gleiche oder ähnliche Höhe erreicht.

b) Bei den folgenden Versuchen über die Wärmeleitung schlagen Flammen an ein Kupferblech, das zwecks besserer Verbreitung der Wärme an den Versuchsstein angepreßt wird. Zu dem eben angegebenen Zwecke wurde zwischen die Kupferplatte und den Stein in eine entsprechende flache Vertiefung eine 1 mm dicke kleine Platte des gleichen Materials eingeschoben und nach 20 bis 30 Minuten die Temperatur untersucht; sie dürfte der bis etwa in 1 mm Tiefe des Steines sich einstellenden Temperatur entsprechen. Die Untersuchung fand in der Weise statt, daß die Platte rasch in ein kleines kalorimetrisches Gefäß versenkt und mit Hilfe der vorher festgestellten Wärmekapazität die Temperatur berechnet wurde.

c) Die spezifischen Gewichte wurden bestimmt an zerkleinertem Material, das durch ein Zweimillimetersieb abgetrennt worden war. Es bedarf hier offenbar für fernere Untersuchungen eines Übereinkommens. Im vorliegenden Falle stellten sich bei verschiedenen Exemplaren folgende Zahlen des spezifischen Gewichtes und des Volumengewichtes heraus:

	Spezifisches Gewicht			Volumengewicht	
Schamotte	2.322	2.347	2.352	1.78	2.07
Ziegel	2.223	2.224	2.356	1.99	2.10

IV. Hierauf wurde die Temperatur bei gleicher Versuchsanstellung in zwei je 3.5 cm tiefen Bohrungen in der Entfernung von 3 und 22 cm von der erhitzten Fläche aus beobachtet. Die Erhitzung wurde bis zum Eintritt des stationären Zustandes fortgesetzt. Die Erhitzungstemperatur der untersten, sehr dünnen Schicht wurde zu 450° C bestimmt.

Der Temperaturanstieg geht in 22 cm Entfernung (am Ende des Steines) langsam und ungleichmäßig vor sich; in 3 cm Entfernung erhebt er sich zuerst rasch und geht dann langsam in die gleichbleibende Temperatur über.

V. In folgenden beiden Versuchen wurden zum Vergleich je ein Schamottestein und ein Ziegelstein gleichzeitig bis zum Eintritt des stationären Zustandes erhitzt. Um etwaige Ungleichheiten der Brenner auszugleichen, wurden dieselben alle 10 Minuten gegenseitig umgetauscht.

Die Temperaturen wurden wie gewöhnlich in zwei Bohrungen, in 3 cm Entfernung und in 22 bzw. 19 cm Entfernung aufgenommen und alle 10 Minuten abgelesen. Die Zahlen ergeben folgendes:

In beiden Versuchen erreichten die Ziegeln in 3 cm Entfernung eine höhere Temperatur, in 22 cm Entfernung dagegen steht in beiden Versuchen die Temperatur der Schamotte höher (im Gegensatz zu Versuch II).

VI. Im folgenden Versuch wurden drei Thermometer in der Entfernung von 3 cm, 12·5 cm und 22 cm in den Stein wie oben eingestellt und der Stein in gleicher Weise erhitzt.

Tabelle.

Zeit	22 cm	12·5 cm	3 cm
0 Minuten	20·7° C	20·7° C	20·7° C
5 „	20·8° C	21·2° C	24·2° C
10 „	20·8° C	21·8° C	27·8° C
15 „	21·0° C	22·0° C	32·0° C
20 „	21·8° C	29·0° C	72·0° C
25 „	24·6° C	43·0° C	116·0° C
30 „	27·6° C	48·0° C	130·0° C
35 „	29·0° C	52·0° C	135·0° C

Die Tabelle und die Zeichnung auf den Koordinaten der Fig. 1 ergeben keine geradlinige Folge der gleichzeitigen Temperaturen vor dem Eintritt des Beharrungszustandes. Die Zeichnung stellt die gleichzeitigen Temperaturen nach 30 Minuten und deren Verbindungslinien mit einer starken Abbiegung bei 12·5 cm dar. Nach Einzeichnung der interpolierten Bogenlinien *dd* dürfte die an den verschiedenen Punkten des Steines zu findende Temperatur annähernd zu ersehen sein.

Die Zahlen bilden weder arithmetische, noch geometrische Reihen. Es tritt also der Beharrungszustand hier ohne Geradlinigkeit und ohne den geometrischen Reihen entsprechende Abbiegung auf.

Fig. 1.

In den bisherigen Versuchen wurden die Steine frei in der Luft stehend oder liegend (mit Auflage lediglich der Kanten) erhitzt, wobei

Fig. 2.

sie der Abstrahlung und Konvektion der Luft ausgesetzt waren. Die Methode empfiehlt sich besonders deswegen, weil sie, mit den einfachen Mitteln eines Laboratoriums ausgeführt, leicht mit Aussicht auf den Erhalt gleicher und vergleichbarer Resultate wiederholt zu werden vermag. Dieser Weg sollte deswegen immer eingeschlagen werden, weil es auf keine

Fig. 3.

andere Weise möglich ist, einen anderen zu vergleichenden Versuchsstein auf die gleichen Wärmebedingungen in Zu- und Abfluß einzustellen. Bei Umhüllungen, Bedeckungen, Einmauerungen dürfte es jedoch schwer, wenn nicht unmöglich sein, beim Kontrollversuch als auch bei der Wiederholung, auch bei anderen Steinen, genau die gleiche Umhüllung herzustellen.

B.

VII. Im folgenden werden einige gleiche Versuche, aber mit verschiedener Umhüllung bzw. Bedeckung der Steine ausgeführt, angegeben. Es wurden stets Steine gleicher Art dicht, aber ohne Bindemittel an den Versuchsstein gepreßt. Die Resultate ergaben das Folgende:

Die Zahlen stehen im ganzen höher; die Abstrahlung entführte also mehr Wärme als die Ableitung durch Steine. Fig. 2 zeigt den Temperaturabfall in graphischer Darstellung.

Daß der Temperaturanstieg stets in verschiedener Weise ungleich stattfindet, erklärt sich lediglich aus den wechselnden Druck- und Heizkraftverhältnissen des Leuchtgases. Das Fortschreiten der Temperatur im Stein findet sehr langsam statt. Der Temperaturabfall ist sehr groß; bei Temperaturen der erhitzten Stelle von mehreren hundert Graden finden sich in 22 cm Entfernung nur Temperaturen von etwa 30 bis 50°.

C.

VIII. Folgender Versuch wurde mit einem drei Bohrungen enthaltenden Steine angestellt; die 3·5 cm tiefen Bohrungen waren auf der Mittellinie in der Entfernung von 3 cm, 12·5 cm und 22 cm angeordnet. Der Stein wurde frei in der Luft auf einer der kleinsten, mittels eines Kupferbleches zur besseren Temperaturverteilung bedeckten Flächen mit zwei Brennern erhitzt. Auch wurde durch Herstellen eines dachförmigen Hohlraumes, in welchem die Flammen zunächst wirkten, noch weiter eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung auf diese Fläche bewirkt. Die Temperatur der äußersten Schicht der Fläche nach 20 Minuten, nach der unter III angegebenen Methode bestimmt, betrug rund 440 bis 450° C. Die Zahlen enthält folgende Tabelle, die Zeichnung Fig. 3.

Zeit	3 cm	12·5 cm	22 cm
0 Minuten	19° C	19° C	19° C
60 "	190° C	32° C	22° C
120 "	212° C	42° C	23° C
180 "	222° C	47° C	23° C
240 "	228° C	48° C	26° C

Die Temperaturen des Beharrungszustandes ergeben keine geometrische Reihe; in ein Koordinatensystem eingezeichnet (Fig. 3) bilden sie eine Kurve, die sich bei den gewählten Abständen der Abszisse und der Koordinaten zuerst steil abwärts bewegt, sich dann fast kreisbogenförmig fortsetzt und hierauf etwa von der Mitte des Steines an sich langsam der Horizontalen nähert. Bei wechselnder Anfangstemperatur liegt die Kurve ungleich entsprechend höher oder tiefer, wie vier andere Versuche bestätigten.

Der auf Fig. 3 gekennzeichnete Versuch ergibt bei doppelter Länge der Abszisse eine Kurve, die einem Parabelschenkel fast vollständig gleicht. Der in allen diesen Versuchen sich zeigende sehr hohe Temperaturabfall

ergibt zunächst, daß nur in einer sehr dünnen Oberflächenschicht einigermaßen angenähert die Höhe der Temperatur des wärmeabgebenden Körpers — der Flamme — erreicht wird.

In guten Leitern (Metallen) nehmen die Schichten nur wenig und stets gleichmäßig in ihren Temperaturen ab, die Verbindungslinien (bei graphischer Darstellung) sind geradlinig: es gilt das Geradlinigkeitsgesetz, bei Stäben mit seitlichem Abfluß das der geometrischen Reihen. Anders hier bei den schlechten Leitern der vorliegenden Klasse.

Der in den Versuchen gefundene große Temperaturabfall, wie ihn besonders der erste Teil des Bogens bei der zeichnerischen Darstellung angibt und welcher die Abstrahlungsgrößen weit übertrifft, zwingt uns, andere Ursachen aufzusuchen: Es dürfte keinem Zweifel unterliegen, daß die Vergrößerungen der räumlichen Entfernung der Partikel, also die Volumenvermehrung, hier wohl die Hauptursache bildet. Die hier erforderliche innere und äußere Arbeit ist größer als bei guten Wärmeleitern, was sich hier darin ausspricht, daß die Wärmekapazität der Tonsteine größer, der Ausdehnungskoeffizient aber kleiner ist als diese Konstanten bei Metallen. Demnach ist die verschwundene Wärme latent geworden. Sie tritt beim Erlöschen des Wärmeeinflusses wieder als meßbare Wärme zutage. Bei den unter VII. aufgeführten Versuchen mit bedeckten Steinen nähern sich die Verbindungslinien bzw. die Bogen nur in geringem Maß der Geraden, wie die Linien der Fig. 2 (B = Temperatur des bedeckten und F = Temperatur des freiliegenden Steines) zeigen.

Die so ermittelten, in der Konstitution der Steine begründeten Kurven der Temperaturverteilung drücken das Wärmeverhalten besser aus als ein schwierig zu ermittelnder, unsicherer und dennoch nicht erschöpfender Wärmeleitungskoeffizient. Die Kurven zeigen auch, daß in den nächsten ersten Schichten des Steines trotz stärksten Temperaturabfalles doch gleichzeitig die stärkste Temperaturanhäufung im Stein stattfindet, so daß z. B. im ersten Viertel des Steines weit über die Hälfte der gesamten Wärmemenge enthalten ist.¹

¹ Diese große Wärmemenge liegt einschließlich der latenten Wärme bei Öfen in den innersten Schichten des Gemäuers, des Feuerraums und der Züge. Und zwar liegt sie nach dem Erlöschen des Feuers Tag und Nacht der kalten durchströmenden Luft preisgegeben und wird nutzlos entführt, was hauptsächlich den sehr großen Wärmeverlust der alten, hohen Kachelöfen verschuldet. Es mußte deshalb ein Ofen konstruiert werden, der auf kürzerem Weg einen größeren Teil dieser Wärme auf die Oberfläche der Kacheln und damit in das Zimmer führt. Daß aber von der im Heizraum erzeugten Wärme überhaupt eine größere Menge als bisher gewonnen wird, dazu bedurfte es horizontaler Zuglegung. Beide Ver-

Aus dem großen Temperaturabfall geht hervor, daß, weil bei den Leitern der vorliegenden Art ein großer Teil der Wärme latent wird, bei der inneren wie bei der äußeren Wärmeleitung ein Wärmeleitungs-koeffizient k in gleichem Sinne und in der gleichen Bedeutung wie bei guten Leitern überhaupt nicht aufgestellt werden kann.

Der Wärmeleitungskoeffizient bezeichnet eine Wärmemenge, die einen bestimmten Weg pro Temperaturgrad, Zeit und Querschnitt (in bestimmten Maßeinheiten) gleichmäßig durchwandert, wie die Fouriersche Formel

$$k = \frac{W \delta}{(t - t_1) q \cdot z},$$

worin W = Wärmefluß, δ = Entfernung, $t - t_1$ = die beiden Temperaturen, q = Querschnitt und z = Zeit, darlegt. Die in einen Stein eingetretene Wärmemenge läßt sich aber aus dem angegebenen Grunde nicht messen. Diese Menge vor dem Eintritt in den Stein zu messen, scheitert aus mehreren Gründen. Wir besitzen auch kein Kalorimeter, das bei so porösen Materialien in genügend dichte Berührung mit den Flächen des Objektes gebracht werden kann. Das gleiche gilt für Messungen nach dem Austritt. Wir müssen uns also damit begnügen, lediglich die vom Thermometer angegebenen Temperaturen als Vergleichszahlen zu benutzen.

Da, wo praktische Anwendungen, Vergleichen verschiedener Materialien die Kenntnis dieser Temperaturen erfordern, ist es nach Anstellung eines Versuches in obiger Weise leicht, mit Hilfe der interpolierten Kurve die Temperatur bestimmter Punkte innerhalb eines Steines oder am anderen Ende desselben zu ermitteln. Selbstverständlich können diese Zahlen auch zur Ermittlung der kalorischen Werte benutzt werden.

Schließlich folgten einige die äußere Wärmeleitung betreffende Versuche, die noch fortgesetzt werden sollen. Es wurden Platten oder dünne Scheiben dieser Materialien benutzt, und beiderseits Quecksilber als Temperaturüberträger angewendet.

besserungen sind in einem gemischten Ofen, dem Malgreofen, ausgeführt. Eine physikalischen Gesetzen angepaßte, auf eiserner Fußplatte ruhende Unterkonstruktion gewährt zugleich Fußwärme, Unterwärme und hierdurch eine bessere Durchwärmung des ganzen Zimmers. Die Malgreöfen sind deshalb die rationellst und sparsamst heizenden Öfen, wie durch zahlreiche veröffentlichte Heizversuche erwiesen ist.