

Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Mischungen verschiedener organischer Verbindungen mit Wasser¹⁾

Von Dozent Dr. phil. L. RIEDEL, Karlsruhe

Mitteilung aus der Abteilung für physikalische Chemie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

Die Wärmeleitfähigkeit der Gemische von Methyl-, Äthyl-, Normalpropyl- und Isopropylalkohol, Äthylen- und Propylenglykol, Glycerin und Aceton mit Wasser wurde in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur gemessen. Die Ergebnisse werden in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt und mit den bereits vorliegenden Literaturwerten kritisch verglichen. Die von W. Kraus [10] beobachtete Anomalie im Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von reinem Äthylen- bzw. Propylenglykol konnte nicht bestätigt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit der technisch wichtigen Gemische von Methyl-, Äthyl- und Normalpropylalkohol, sowie von Äthylen- und Propylenglykol und Glycerin mit Wasser wurde bereits von O. K. Bates und Mitarbeitern [1, 2, 3, 4] eingehend untersucht. Leider bestehen jedoch ernsthafte Bedenken gegen das dabei angewandte Meßverfahren (stationäre Plattenmethode mit 2,5 bis 5 cm dicken Flüssigkeitsschichten und Temperaturunterschieden von etwa 50° zwischen den Platten) und daher auch begründete Zweifel an der Zuverlässigkeit der damit erzielten Ergebnisse. Als ein besonders krasses Beispiel sei nur angeführt, daß Bates, Hazzard und Palmer [3] für die Wärmeleitfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff bei 20 °C einen Wert von 0,00038 cal/cm s °C (entsprechend 0,137 kcal/m h °C) angeben. Dagegen fand der Verfasser in guter Übereinstimmung mit älteren Messungen [7, 17] bei mehreren unabhängigen Bestimmungen an verschiedenen Proben und mit verschiedenen Apparaturen stets Werte von $0,089 \pm 0,001$ kcal/m h °C. Für reinen Äthylenglykol erhielten Bates und Hazzard [4] zwischen 20° und 100 °C eine beträchtliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit (von mehr als 20%), während aus drei zuverlässigen Meßreihen verschiedener Beobachter, vgl. Bild 2, mit Sicherheit auf einen positiven Temperaturkoeffizienten geschlossen werden muß. Wenn auch die Unterschiede in anderen Fällen meist geringer sind, so bleibt die Unsicherheit doch allgemein bestehen. Im Hinblick auf die praktische Bedeutung der genannten Mischungen schien es daher wünschenswert, durch neue Messungen zuverlässigere Unterlagen zu schaffen und dabei auch die bisher noch nicht untersuchten Mischungen von Isopropylalkohol bzw. Aceton mit Wasser einzubeziehen. Da derartige Gemische zum Teil auch für die Kältetechnik von Bedeutung sind, wurden die Messungen auch auf Temperaturen unterhalb 0 °C ausgedehnt, wofür bisher keinerlei Angaben vorlagen. Die Untersuchung von reinem Äthylen- und Propylenglykol insbesondere schien auch insofern interessant, als W. Kraus [10] im Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit dieser Stoffe bei etwa 50 °C überraschenderweise beträchtliche Anomalien festgestellt hatte, deren experimentelle Bestätigung (oder Widerlegung) vom Standpunkt des Physiko-Chemikers dringend erwünscht schien, zumal ähnliche Erscheinungen bisher bei keiner anderen Flüssigkeit gefunden wurden und sich die beiden Glykole in diesem Temperaturbereich sonst durchaus normal verhalten.

Meßergebnisse

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Meßergebnisse wurden zum Teil mit unserer Zylinder-Apparatur, zum Teil mit der Kugel-Apparatur gewonnen, die an anderer Stelle [12, 15] bereits ausführlich beschrieben wurden. Da die nach den beiden Verfahren ermittelten Werte, wie eine Nachprüfung zeigte, in dem ganzen Meßbereich innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 1\%$ ver-

gleichbar sind, konnte eine darauf bezügliche Kennzeichnung der Resultate in Tabelle 1 unterbleiben.

Da damit gerechnet werden mußte, daß die zur Verfügung stehenden Alkohole und Glykole von vornherein einen gewissen Prozentsatz Wasser enthielten, wurde in jedem Falle die Dichte und der Brechungsindex bei 20 °C gemessen und in Tabelle 1 in der ersten Spalte angeführt. Aus diesen Werten konnte dann auf Grund vorliegender Tabellen, zum Teil auch mit Hilfe der Molrefraktion, der Prozentgehalt der unverdünnten Stoffe mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit ermittelt werden. Durch Zusatz von Wasser in einem dem jeweiligen Gehalt der Ausgangssubstanz angepaßten Verhältnis wurden dann in jedem Fall verdünnte Lösungen mit den runden Gew.-%-gehalten von 20, 40, 60 und 80% hergestellt und zusammen mit dem ursprünglichen Stoff untersucht (Spalte 2 der Tab. 1). Der Temperaturbereich der Messungen wurde in einzelnen Fällen nach unten durch die Gefrier- bzw. Löslichkeitskurve, nach oben durch den Siedebeginn der jeweiligen Mischung beschränkt.

An letzter Stelle der Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Messungen an Äthylalkohol-Lösungen mit jeweils 10% Zusatz von Saccharose angeführt, die ein gewisses praktisches Interesse haben. Nach der früher [12, 14] ausführlich erläuterten Vorstellung von der unabhängigen Wirkung verschiedener gelöster Stoffe auf die Wärmeleitfähigkeit des Wassers, die jedenfalls für hinreichend verdünnte Lösungen zutreffen muß, liegt es nahe, diese Werte mit Zuckerzusatz mit den entsprechenden Werten der Äthylalkohol-Lösungen ohne Zucker zu vergleichen. Dabei wird man erwarten, daß der Zuckerzusatz die Wärmeleitfähigkeit der Lösungen unabhängig von der Alkohol-Konzentration stets um den gleichen Betrag ändert, der bei verschiedenen Temperaturen allerdings verschieden sein kann. Tabelle 2 zeigt, daß die Unterschiede zwischen den Wärmeleitfähigkeiten der Lösungen ohne und mit Zucker mit steigendem Alkohol-Gehalt zwar etwas abnehmen (weil der Zustand idealer Verdünnung bereits überschritten wird), daß man aber doch mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit die Wärmeleitfähigkeit solcher Gemische durch Addition der Wirkungen der einzelnen gelösten Stoffe berechnen kann. (Die Werte für die Zuckerlösungen ohne Alkohol entstammen einer früheren Untersuchung des Verfassers [13]).

Die Meßwerte wurden für jedes Gemisch in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur aufgezeichnet und graphisch ausgeglichen sowie inter- und extrapoliert, wodurch sich schließlich die in Tab. 3 für den praktischen Gebrauch zusammengestellten Werte ergaben. Für die Wärmeleitfähigkeit von reinem Äthylen-glykol und Glycerin wurden dabei auch zuverlässige Meßwerte anderer Beobachter berücksichtigt, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

Tabelle 1. Meßwerte für die Wärmeleitfähigkeit [kcal/mh °C] der Mischungen von Wasser mit organischen Flüssigkeiten.

(γ_{20} Dichte, n_{20} Brechungsindex der unverdünnten Stoffe bei 20 °C)

	Gew.-%-Gehalt	Temperatur °C								
		-70°	-50°	-30°	-20°	20°	40°	50°	60°	80°
Methylalkohol $\gamma_{20} = 0,7929 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,3293$	20	—	—	—	—	0,416	—	0,441	—	—
	40	—	—	0,311	—	0,331	—	0,345	—	—
	60	0,257	—	0,261	—	0,265	—	0,270	—	—
	80	0,224	—	0,217	—	0,210	—	0,208	—	—
	99,7	0,200	—	0,187	—	0,174	—	0,166	—	—
Äthylalkohol $\gamma_{20} = 0,7899 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,3615$	20	—	—	—	—	0,401	—	—	0,433	—
	40	—	—	0,292	—	0,310	—	—	0,324	—
	60	—	—	0,236	—	0,238	—	—	0,244	—
	80	0,195	—	0,190	—	0,183	—	—	0,180	—
	99,8	0,170	—	0,158	—	0,144	—	—	0,135	—
n-Propylalkohol $\gamma_{20} = 0,8057 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,3854$	20	—	—	—	—	0,398	—	—	0,427	—
	40	—	—	—	—	0,302	—	—	0,313	—
	60	—	—	—	—	0,224	—	—	0,236	—
	80	—	—	—	0,173	0,167	—	—	0,164	—
	99,4	—	—	—	0,141	0,134	—	—	0,130	—
i-Propylalkohol $\gamma_{20} = 0,7901 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,3768$	20	—	—	—	—	0,393	—	—	0,420	—
	40	—	—	—	0,277	0,292	—	—	0,307	—
	60	—	—	—	0,204	0,211	—	—	0,225	—
	80	—	—	—	0,160	0,153	—	—	0,150	—
	98,0	—	0,133	—	0,129	0,121	—	—	0,117	—
Äthylenglykol $\gamma_{20} = 1,1105 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,4302$	20	—	—	—	—	0,439	—	—	—	0,487
	40	—	—	—	0,339	0,363	—	—	—	0,403
	60	—	0,277	—	0,291	0,308	—	—	—	0,333
	80	—	0,244	—	0,249	0,255	—	—	—	0,267
	97,5	—	—	—	—	0,225	0,227	0,228	0,230	0,232
1,2-Propylenglykol $\gamma_{20} = 1,0365 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,4320$	20	—	—	—	—	0,424	—	—	—	0,471
	40	—	—	—	0,323	0,344	—	—	—	0,380
	60	—	—	—	0,266	0,276	—	—	—	0,297
	80	—	—	—	0,214	0,218	—	—	—	0,226
	99,1	—	—	—	0,176	0,173	0,173	0,173	0,173	0,174
Glycerin $\gamma_{20} = 1,2263 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,4542$	20	—	—	—	—	0,450	—	—	—	0,503
	40	—	—	—	—	0,392	—	—	—	0,431
	60	—	—	—	0,314	0,331	—	—	—	0,364
	80	—	—	—	0,274	0,282	—	—	—	0,301
	86,8	—	—	—	—	0,267	—	—	—	0,283
Aceton $\gamma_{20} = 0,7916 \text{ g/cm}^3$ $n_{20} = 1,3595$	20	—	—	—	—	0,398	0,413	—	—	—
	40	—	—	—	—	0,302	0,308	—	—	—
	60	—	—	—	0,225	0,227	0,229	—	—	—
	80	—	—	—	0,182	0,174	0,168	—	—	—
	100	—	0,164	—	0,153	0,138	0,131	0,129	—	—
90% Wasser + 10% Zucker	—	—	—	—	—	0,490	—	—	0,533	—
70% Wasser + 10% Zucker + 20% Äthylalkohol	—	—	—	—	—	0,378	—	—	0,405	—
50% Wasser + 10% Zucker + 40% Äthylalkohol	—	—	—	—	—	0,287	—	—	0,300	—
30% Wasser + 10% Zucker + 60% Äthylalkohol	—	—	—	—	—	0,219	—	—	0,220	—

Tabelle 2
Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Zucker-Alkohol-Lösungen.

Gew.-% Alkohol	0%/o	20%/o	40%/o	60%/o
Wärmeleitfähigk. bei 20 °C ohne Zucker	0,515	0,401	0,310	0,238
Wärmeleitfähigk. bei 20 °C mit 10%/o Zucker	0,490	0,378	0,287	0,219
Differenz	0,025	0,023	0,023	0,019
Wärmeleitfähigk. bei 60 °C ohne Zucker	0,561	0,433	0,324	0,244
Wärmeleitfähigk. bei 60 °C mit 10%/o Zucker	0,531	0,405	0,300	0,220
Differenz	0,030	0,028	0,024	0,024

Bild 1 zeigt die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Gemische bei 20 °C vom Gew.-%-Gehalt. Es ergeben sich auch hier stets mehr oder weniger stark durchhängende Kurven, wie sie schon früher [12] für Gemische organischer Flüssigkeiten (ohne Wasser) gefunden wurden. Da sich die Kurven insgesamt recht gut zu einer einheitlichen Schar ordnen, kann man

Bild 1 (nebenstehend). Wärmeleitfähigkeit wäßriger Mischungen bei 20 °C in Abhängigkeit vom Gewichtsprozentgehalt.
Kurve A: Glycerin, B: Äthylenglykol, C: 1,2-Propylenglykol, D: Methylalkohol, E: Äthylalkohol, F: Aceton, G: n-Propylalkohol, H: i-Propylalkohol.

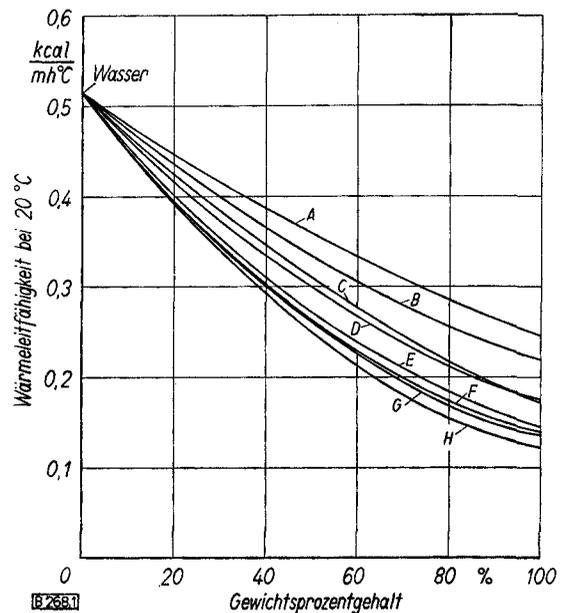


Tabelle 3. Ausgeglichenere und interpolierte Werte für die Wärmeleitfähigkeit [kcal/mh°C] der Mischungen von Wasser mit organischen Flüssigkeiten

	Temp. °C	Gewichtsprozentgehalt										
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Methyl- alkohol	-40°	—	—	—	—	0,307	0,281	0,258	0,236	0,218	0,202	0,192
	-20°	—	—	—	0,347	0,316	0,287	0,261	0,236	0,216	0,198	0,186
	0°	0,486	0,441	0,400	0,360	0,324	0,293	0,264	0,236	0,214	0,194	0,180
	20°	0,515	0,463	0,417	0,373	0,333	0,299	0,267	0,237	0,212	0,190	0,174
	40°	0,540	0,485	0,434	0,386	0,342	0,304	0,270	0,237	0,210	0,186	0,168
	60°	0,561	0,505	0,451	0,397	0,350	0,309	0,272	0,237	0,208	0,182	0,162
Äthyl- alkohol	-40°	—	—	—	—	—	—	0,232	0,208	0,189	0,174	0,161
	-20°	—	—	—	0,330	0,295	0,262	0,235	0,208	0,187	0,170	0,155
	0°	0,486	0,434	0,386	0,342	0,302	0,267	0,237	0,208	0,186	0,166	0,150
	20°	0,515	0,456	0,402	0,354	0,310	0,272	0,239	0,208	0,184	0,162	0,144
	40°	0,540	0,476	0,418	0,365	0,317	0,276	0,241	0,208	0,182	0,158	0,139
	60°	0,561	0,493	0,432	0,375	0,323	0,280	0,244	0,208	0,180	0,154	0,134
n-Propyl- alkohol	-40°	—	—	—	—	—	—	—	0,191	0,173	0,157	0,145
	-20°	—	—	—	—	—	0,247	0,218	0,192	0,171	0,155	0,142
	0°	0,486	0,432	0,381	0,332	0,289	0,254	0,222	0,193	0,169	0,152	0,139
	20°	0,515	0,454	0,398	0,345	0,299	0,261	0,226	0,194	0,167	0,150	0,136
	40°	0,540	0,476	0,415	0,357	0,308	0,268	0,230	0,195	0,165	0,147	0,133
	60°	0,561	0,496	0,430	0,369	0,317	0,275	0,234	0,196	0,163	0,145	0,130
i-Propyl- alkohol	-40°	—	—	—	—	—	—	—	0,177	0,159	0,142	0,130
	-20°	—	—	—	—	0,276	0,238	0,205	0,178	0,158	0,140	0,127
	0°	0,486	0,429	0,376	0,328	0,284	0,244	0,209	0,179	0,156	0,137	0,124
	20°	0,515	0,450	0,392	0,339	0,293	0,251	0,213	0,180	0,154	0,135	0,121
	40°	0,540	0,470	0,408	0,350	0,301	0,257	0,217	0,181	0,152	0,133	0,118
	60°	0,561	0,488	0,422	0,361	0,309	0,263	0,221	0,182	0,151	0,131	0,115
Äthyl- glykol	-40°	—	—	—	—	—	—	0,282	0,262	0,244	—	—
	-20°	—	—	—	—	0,338	0,313	0,290	0,268	0,248	0,231	—
	0°	0,486	0,451	0,417	0,384	0,351	0,323	0,298	0,274	0,252	0,234	0,217
	20°	0,515	0,475	0,437	0,400	0,364	0,334	0,306	0,280	0,256	0,236	0,219
	40°	0,540	0,498	0,457	0,416	0,377	0,344	0,314	0,286	0,260	0,239	0,221
	60°	0,561	0,517	0,473	0,430	0,390	0,354	0,322	0,292	0,264	0,242	0,223
1,2-Propylen- glykol	-40°	—	—	—	—	—	—	0,259	0,235	0,212	0,190	0,172
	-20°	—	—	—	—	0,323	0,294	0,265	0,239	0,214	0,191	0,172
	0°	0,486	0,446	0,406	0,368	0,334	0,302	0,271	0,243	0,216	0,192	0,171
	20°	0,515	0,468	0,424	0,383	0,345	0,310	0,277	0,246	0,218	0,193	0,171
	40°	0,540	0,490	0,442	0,398	0,356	0,318	0,284	0,251	0,221	0,194	0,171
	60°	0,561	0,507	0,457	0,411	0,367	0,326	0,290	0,255	0,223	0,195	0,170
Glycerin	-20°	—	—	—	—	—	0,334	0,313	0,293	0,274	—	—
	0°	0,486	0,456	0,427	0,399	0,373	0,348	0,323	0,300	0,279	0,259	—
	20°	0,515	0,481	0,449	0,419	0,389	0,361	0,333	0,307	0,284	0,262	0,243
	40°	0,540	0,505	0,470	0,438	0,405	0,374	0,343	0,314	0,289	0,265	0,245
	60°	0,561	0,525	0,489	0,455	0,420	0,386	0,353	0,321	0,294	0,268	0,247
	80°	0,576	0,539	0,503	0,467	0,432	0,395	0,361	0,328	0,299	0,271	0,250
Aceton	-40°	—	—	—	—	—	—	—	0,202	0,184	0,169	0,158
	-20°	—	—	—	—	—	0,254	0,225	0,201	0,181	0,164	0,152
	0°	0,486	0,431	0,382	0,336	0,295	0,259	0,226	0,199	0,177	0,159	0,146
	20°	0,515	0,453	0,399	0,347	0,303	0,263	0,228	0,198	0,173	0,154	0,139
	40°	0,540	0,473	0,414	0,358	0,310	0,267	0,229	0,197	0,169	0,148	0,132
	60°	0,561	0,490	0,426	0,367	0,317	0,271	0,230	0,195	0,165	0,143	0,126

auf Grund der Darstellung in Bild 1 (jedenfalls mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit) den Verlauf der ganzen Kurve angeben, wenn man die Wärmeleitfähigkeit des reinen Mischungspartners kennt, was praktisch in manchen Fällen von Nutzen sein kann.

Vergleich mit Literaturwerten

Tabelle 4 zeigt die Abweichungen unserer neuen Meßergebnisse gegenüber den für diese Gemische bisher vorliegenden Literaturwerten (soweit solche dem Verfasser bekannt geworden sind) für je zwei für den unmittelbaren Vergleich geeigneten ausgewählten Temperaturen. Dabei wurden auch die älteren Messungen von Henneberg [8] für Äthylalkohol und von Lees [11] für Methyl- und Äthylalkohol und Glycerin berücksichtigt. Da beide Autoren relativ gemessen haben, schien es vernünftig, ihre Ergebnisse in jedem Falle auf den richtigen Wert für Wasser umzu-

rechnen. Diese Bezugswerte (für 0%) wurden in Tabelle 3 in Klammern gesetzt. Lees hat auch einige Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt, die aber sehr unzuverlässig sind und daher in die Tabelle nicht aufgenommen wurden. Da er außer den reinen Stoffen nur Gemische von 25, 50 und 75 Gew.-%-Gehalt untersuchte, wurden seine Ergebnisse für die in Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen interpoliert.

Wie der Vergleich zeigt, stimmen die alten Messungen mit denen des Verfassers im allgemeinen besser überein als die von Bates und Mitarbeitern, die mehrfach (hauptsächlich bei höheren Temperaturen) Abweichungen von über 10% aufweisen. Allgemein läßt sich sagen, daß Bates für die reinen Alkohole und Glykole stets eine zu starke Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur fand. Am krassen kommt dies bei Äthylenglykol zum Ausdruck, vgl. Bild 2, wofür auf Grund von drei praktisch übereinstimmenden Meßreihen mit Sicherheit eine

Tabelle 4. Vergleich der von verschiedenen Beobachtern ermittelten Werte für die Wärmeleitfähigkeit [kcal/mh°C] der Mischungen von Wasser mit organischen Flüssigkeiten

Stoff	Autor	Temp. °C	Gewichtsprozentgehalt					
			0%	20%	40%	60%	80%	100%
Methyl- alkohol	Lees 1898	19°	(0,514)	0,413	0,322	0,256	0,213	0,182
	Bates, H. u. P. 1938	20°	0,508	0,421	0,346	0,284	0,230	0,184
	Riedel 1951	20°	0,515	0,417	0,333	0,267	0,212	0,174
	Bates, H. u. P. 1938	60°	0,561	0,457	0,360	0,277	—	—
	Riedel 1951	60°	0,561	0,451	0,350	0,272	0,208	0,162
Äthyl- alkohol	Henneberg 1889	13°	(0,505)	0,411	0,322	0,240	0,189	0,152
	Lees 1898	11°	(0,502)	0,386	0,302	0,235	0,187	0,158
	Bates, H. u. P. 1938	10°	0,497	0,407	0,332	0,263	0,209	0,166
	Riedel 1951	10°	0,500	0,394	0,306	0,238	0,185	0,147
	Bates, H. u. P. 1938	60°	0,561	0,454	0,346	0,256	0,184	0,119
	Riedel 1951	60°	0,561	0,432	0,323	0,244	0,180	0,134
n-Propyl- alkohol	Bates u. H. 1945	20°	0,522	0,398	0,299	0,220	0,169	0,142
	Riedel 1951	20°	0,515	0,398	0,299	0,226	0,167	0,136
	Bates u. H. 1945	80°	0,587	0,427	0,295	0,205	0,148	0,106
	Riedel 1951	80°	0,576	0,441	0,325	0,238	0,161	0,127
Äthylen- glykol	Bates u. H. 1945	20°	0,522	0,450	0,387	0,333	0,288	0,248
	Riedel 1951	20°	0,515	0,437	0,364	0,306	0,256	0,219
	Bates u. H. 1945	80°	0,587	0,490	0,401	0,322	0,259	0,209
	Riedel 1951	80°	0,576	0,488	0,403	0,330	0,268	0,225
1,2-Propylen- glykol	Bates u. H. 1945	20°	0,522	0,436	0,360	0,294	0,236	0,187
	Riedel 1951	20°	0,515	0,424	0,345	0,277	0,218	0,171
	Bates u. H. 1945	80°	0,587	0,479	0,367	0,279	0,214	0,162
	Riedel 1951	80°	0,576	0,470	0,378	0,296	0,226	0,170
Glycerin	Lees 1898	20°	(0,515)	0,454	0,394	0,340	0,292	0,258
	Erk u. K. 1936	20°	0,514	0,448	0,389	0,335	0,283	—
	Bates 1936	20°	0,508	0,446	0,385	0,328	0,281	0,245
	Riedel 1951	20°	0,515	0,449	0,389	0,333	0,284	0,243
	Erk u. K. 1936	70°	0,576	0,513	0,445	0,374	0,301	—
	Bates 1936	70°	0,576	0,497	0,418	0,342	0,284	0,245
	Riedel 1951	70°	0,569	0,496	0,426	0,357	0,297	0,249

Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur anzunehmen ist, während *Bates* und *Hazzard* [4] stark abfallende Werte angeben. Während eine Einzelmessung des Verfassers bei 20 °C aus dem Jahre 1948 (Meßpunkt *c* in Bild 2) ausgezeichnet zu der Meßreihe der Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Kurve *b*, paßt, liegen unsere neuen Messungen *d* etwas darüber, da die Probe (entsprechend den Werten für die Dichte und den Brechungsindex) etwa 2,5% Wasser enthielt (vgl. Tab. 1). Wenn man dies berücksichtigt, ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa ± 1% Übereinstimmung mit Kurve *b*. Worauf die, die Meßfehler knapp übersteigenden Differenzen dieser Werte gegenüber den Resultaten von *E.* und *R. Schmidt*, Kurve *a*, zurückzuführen sind, ist nicht zu entscheiden.

In Bild 2 sind auch die Kurven eingetragen, die *W. Kraus* [10] aus seinen (allerdings ziemlich stark streuenden) Messungen mit einer Plattenapparatur erhielt, und zwar Kurve *g* für eine etwa 1 mm und Kurve *f* für eine 0,4 mm dicke Glykolschicht. Diese

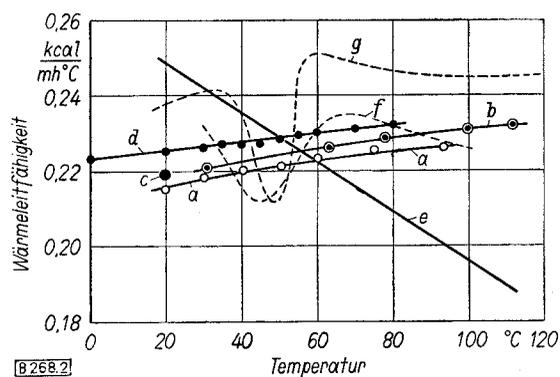


Bild 2. Wärmeleitfähigkeit von Äthylenglykol in Abhängigkeit von der Temperatur

Kurve *a*: nach *E.* u. *R. Schmidt* [16], *b*: Messungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt³⁾, *c*: Meßpunkt des Verfassers [12], *d*: neue Meßwerte des Verfassers an einer Probe mit 2,5% Wasser, *e*: nach *Bates* u. *Hazzard* [4], *f* u. *g*: Kurven von *Kraus* [10] nach Messungen bei 1,05 bzw. 0,4 mm Schichtdicke.

starke Schichtdickenabhängigkeit der Meßergebnisse, für die *Kraus* leider keine Erklärung gibt, deutet nach Meinung des Verfassers auf einen systematischen Fehler der Messung hin (vermutlich nicht genügend streng kontrollierte Wärmeverluste). *Kraus* schreibt selbst den an der dünneren Schicht gewonnenen Werten, die zu der weniger anomalen Kurve *f* führten, eine größere Zuverlässigkeit zu. Betrachtet man aber auch diese Messungen noch als verfälscht, so würde eine Extrapolation auf die Schichtdicke 0, wie Bild 2 erkennen läßt, ganz roh etwa auf die normale Kurve *b* führen. Jedenfalls war bei den Messungen des Verfassers weder für Äthylen- noch für Propylenglykol eine außerhalb der Meßfehler liegende Anomalie zu erkennen. Die in Bild 2 eingetragenen Meßwerte, Kurve *d*, ergaben sich als auf ± 0,5% reproduzierbar sowohl bei ansteigender, als auch bei abfallender Temperatur, sowie bei Einzelmessungen außerhalb der Reihe. Wenn man die Ergebnisse von *Kraus* und zugleich die des Verfassers richtig ansieht, so könnte nur die verschieden lange Dauer der Versuche zur Deutung der Diskrepanzen in Frage kommen. Während sich der stationäre Zustand bei den Messungen von *Kraus* erst nach vielen Stunden einstellte, dauerte ein Einzelversuch des Verfassers nur etwa 15 min. Nimmt man an, daß die Anomalie durch irgendeine stoffliche Umlagerung in dem fraglichen Temperaturbereich verursacht wurde, deren Einstellung sehr viel Zeit erforderte, so wäre es verständlich, daß sie wohl bei den Messungen von *Kraus*, nicht aber bei denen des Verfassers in Erscheinung trat. Obwohl eine solche Deutung vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus von vornherein nicht sehr wahrscheinlich erscheint (insbesondere, da sich solche Umlagerungen auch in Anomalien anderer Eigenschaften hätten bemerkbar machen müssen), wurde in einem Versuch zur Prüfung dieser Frage die Temperatur des Glykols etwa 6 h lang auf 45 °C gehalten. Das Ergebnis war negativ. Auf Grund der guten Übereinstimmung unserer Ergebnisse (unter Berücksichtigung des Wassergehaltes von 2,5%) mit denen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt und von *E.* und *R. Schmidt* möchten wir daher den Schluß ziehen, daß die merkwürdigen Ergebnisse von *Kraus* nicht durch eine Anomalie im Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit der Glykole, sondern durch einen systematischen Fehler in der Meßanordnung bedingt waren.

Da die uns zur Verfügung stehende Glycerin-Probe auf Grund ihrer Dichte etwa 13,2% Wasser enthielt, war eine sichere Extrapolation unserer Meßwerte auf reines Glycerin nicht möglich, so daß auf andere Untersuchungen zurückgegriffen werden mußte. Wir zogen hierfür die Ergebnisse von *Kaye* und *Higgins* [9] heran, da sie den ganzen Temperaturbereich zwischen 20° und 135 °C überdecken und bei 20 °C recht gut mit einem früheren Meßwert des Verfassers [12] übereinstimmen. Der von *Kaye* und *Higgins* angegebene Dichtewert deutet allerdings auf einen Wassergehalt von etwa 2% der untersuchten Probe hin, weshalb die in Tabelle 3 für reines Glycerin angegebenen Werte dem Kurvenverlauf (Bild 1) entsprechend um rund 1% kleiner gewählt wurden, als die von *Kaye* und *Higgins* angegebenen Werte.

Gemische von Glycerin mit Wasser wurden außer von *Lees* [11] und *Bates* [1] auch in der Physikal.-Techn. Reichsanstalt von *S. Erk* und *A. Keller* [6] untersucht, deren konzentrierteste Lösung allerdings auch über 12% Wasser enthielt, so daß keine Aussagen über reines Glycerin gemacht werden konnten²⁾. Tabelle 4 zeigt, daß die von *Erk* und *Keller* für die Wärmeleitfähigkeit der Gemische bei 20 °C angegebenen Werte mit den Ergebnissen des Verfassers vorzüglich übereinstimmen. Dies war insofern zu erwarten, als auch unsere Messungen an wäßrigen Elektrolytlösungen [14] aufs beste mit denen von *B. Braune* [5] harmonierten, der die Werte von *Erk* und *Keller* für die Glycerin-Wassergemische zur Festlegung der Eichkurve seiner Versuchsanordnung benutzte. Bei 70 °C ist die Übereinstimmung erheblich schlechter. Während die Wärmeleitfähigkeit dieser Gemische bei 70° nach unseren Messungen mit steigendem Glycerin-Gehalt bis zu 60% praktisch linear abfällt (im Gegensatz zu der von vornherein etwas nach unten durchhängenden Kurve A für 20 °C in Bild 1), soll die Kurve für 70 °C nach *Erk* und *Keller* sogar nach oben gewölbt sein, was durch unsere Meßergebnisse nicht bestätigt wird.

Die große Zähigkeit dieser Lösungen macht es verständlich, daß hier auch das Verfahren von *Bates* [1] zu zuverlässigen Ergebnissen führte, wie Tabelle 4 insbesondere für 20 °C zeigt. Die Tatsache, daß dessen Werte für 70 °C im mittleren Konzentrationsbereich noch unter denen des Verfassers liegen, möchten wir daher auch als Argument gegen die von *Erk* und *Keller* behauptete Umkehr der Krümmung der Kurven ansehen.

Zusammenfassend glauben wir sagen zu dürfen, daß durch unsere neuen Messungen die im bisherigen Schrifttum vorliegenden Unsicherheiten über die Wärmeleitfähigkeit dieser Mischungen klargestellt worden sind, und daß die von uns für den praktischen Gebrauch empfohlenen Werte (Tabelle 3) eine absolute Genauigkeit von mindestens $\pm 2\%$ besitzen.

Eingeg. 4. Juli 1951 [B 268]

- 1) Für finanzielle Unterstützung beim Aufbau der Kugel-Apparatur sind wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet.
- 2) Nach Fertigstellung des Manuskripts erhielt der Verfasser von einer Arbeit von *R. C. L. Bosworth* Kenntnis (T. Proc. Roy. Soc. New South Wales 54, 210 [1947]), in der aus Messungen der Wärmeabgabe eines unmittelbar in die Flüssigkeit getauchten Heizdrahtes durch Elimination des (meist stark überwiegenden) Konvektionsanteils auch Werte für die Wärmeleitfähigkeit von Glycerin-Wassergemischen bei 27 °C gewonnen werden, die allerdings sehr unsicher sein dürften und daher hier nicht berücksichtigt wurden.
- 3) Die Ergebnisse der Messungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt wurden dem Verfasser durch Herrn Oberregierungsrat Dr. *W. Fritz* freundlicherweise mitgeteilt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Literatur

- [1] *O. K. Bates*, Ind. Engng. Chem. 28, 494 [1936].
- [2] *O. K. Bates*, *G. Hazzard* u. *G. Palmer*, Ind. Engng. Chem. (Analyt. Edit.) 10, 314 [1938].
- [3] *O. K. Bates*, *G. Hazzard* u. *G. Palmer*, Ind. Engng. Chem. 33, 375 [1941].
- [4] *O. K. Bates* u. *G. Hazzard*, Ind. Engng. Chem. 37, 193 [1945].
- [5] *B. Braune*, Diss. Univ. Leipzig 1937.
- [6] *S. Erk* u. *A. Keller*, Physik. Z. 37, 353 [1936].
- [7] *R. Goldschmidt*, Physik. Z. 12, 417 [1911].
- [8] *H. Henneberg*, Wied. Ann. 36, 146 [1889].
- [9] *G. W. C. Kaye* u. *W. F. Higgins*, Proc. Roy. Soc. London A 117, 459 [1928].
- [10] *W. Kraus*, Z. angew. Physik, 1, 173 [1948].
- [11] *Ch. H. Lees*, Phil. Trans. Roy. Soc. A 191, 399 [1898].
- [12] *L. Riedel*: Mitt. Kältetechn. Inst. u. d. Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung a. d. T. H. Karlsruhe: Nr. 2, C. F. Müller-Verlag, Karlsruhe 1948. Auszug diese Ztschr. 21, 355 [1949].
- [13] *L. Riedel*, diese Ztschr. 21, 340 [1949].
- [14] *L. Riedel*, diese Ztschr. 23, 59 [1951].
- [15] *L. Riedel*, diese Ztschr. 23, 321/24 [1951].
- [16] *E. Schmidt* u. *R. Schmidt*: Jb. 1939 d. deutschen Luftfahrtforschung, S. 1159.
- [17] *H. F. Weber*, Berl. Ber. [1885], S. 809.

Zur Berufsbezeichnung Ingenieur

Der Gemeinschaftsausschuß der Technik hat dem Herrn Bundesminister für Wirtschaft den untenstehenden Entwurf eines Gesetzes über die Berechtigung zur Führung der Berufsbezeichnung „Ingenieur“ eingereicht und in einer Eingabe vom 4. Juni 1951 näher begründet.

Bereits auf seiner Gründungssitzung stellte der Gemeinschaftsausschuß der Technik fest, daß es eine seiner vordringlichsten Aufgaben sein müsse, dahin zu wirken, daß die Berufsbezeichnung „Ingenieur“ gesetzlichen Schutz erhält. Mit dieser Frage haben sich die technischen Kreise schon seit Jahrzehnten beschäftigt. Unter anderem hat der Verein Deutscher Ingenieure immer wieder dieses Problem erörtert und Anregungen zu einer Regelung gegeben.

Wie ein Blick auf die verschiedensten geschützten Berufsbezeichnungen zeigt, wird der Nachweis der Befähigung gefordert, wo entweder von dem Angehörigen eines Berufes eine bestimmte Qualität seiner Arbeit erwartet wird (z. B. Handwerksmeister) oder wo durch die Ausübung des Berufes Einfluß genommen wird auf die körperliche, geistige und seelische Entwicklung des Menschen (z. B. Lehrer) oder wo endlich Gefahren für Leib und Leben des Menschen abzuwehren sind (z. B. Arzt). Auf den Ingenieur treffen alle drei Voraussetzungen zu. Der bisherige Zustand, daß jeder die Möglichkeit hatte, sich nach Belieben die Berufsbezeichnung „Ingenieur“ beizulegen, ist daher nicht länger tragbar.

Ein unter Leitung von Reg.-Dir. Dr. *Frowein* stehender Arbeitsausschuß „Chemiker-Gesetz“ im Gemeinschaftsausschuß der Technik bereitet einen gleichartigen Entwurf eines Gesetzes zum Schutz der Berufsbezeichnung „Chemiker“ und „Chemotechniker“ vor. Auch dieser Geszentwurf soll demnächst dem Herrn Bundesminister für Wirtschaft zur weiteren Behandlung und Inkraftsetzung des entsprechenden Gesetzes vorgelegt werden. [U 00 132]

Entwurf

für ein Gesetz über die Berechtigung zur Führung der Berufsbezeichnung Ingenieur

§ 1

Die Berufsbezeichnung „Ingenieur“ und Berufsbezeichnungen, die das Wort „Ingenieur“ enthalten, dürfen nur führen:

- a) wer auf Grund des Abschlußzeugnisses einer deutschen Technischen Hochschule oder Berg-Akademie den akademischen Grad eines Diplom-Ingenieur erworben hat,
- b) wer durch Abschlußzeugnis einer wenigstens 5semestrigen staatlichen, kommunalen oder staatlich anerkannten deutschen Ingenieur- oder Bauschule deren erfolgreichen Besuch nachweisen kann,
- c) wem, ohne die Bestimmungen zu a) oder b) zu erfüllen, die Würde eines Dr.-Ing. E. h. durch eine deutsche Technische Hochschule verliehen worden ist,
- d) wem auf Antrag durch den zuständigen Landeswirtschaftsminister im Ausnahmewege auf Grund der Durchführungsverordnung zu diesem Gesetz das Recht zur Führung der Berufsbezeichnung „Ingenieur“ verliehen worden ist.

§ 2

1. Die Berufsbezeichnung „Ingenieur“ oder Wortverbindungen mit dem Wort „Ingenieur“ dürfen in einer Firmenbezeichnung oder zur sonstigen Kennzeichnung eines Unternehmens oder einer beruflichen Tätigkeit nur dann gebraucht werden, wenn der verantwortliche Leiter des Unternehmens Ingenieur im Sinne dieses Gesetzes ist oder wenn der Betrieb von einem Ingenieur geführt wird.
2. Vereinigungen und Körperschaften dürfen das Wort „Ingenieur“ in ihrem Namen nur verwenden, wenn ihre ordentlichen Mitglieder zur Führung der Berufsbezeichnung „Ingenieur“ berechtigt sind.

§ 3

Das Abschlußzeugnis der in § 1 genannten Technischen Lehranstalten gilt als Urkunde zur Berechtigung, die Berufsbezeichnung „Ingenieur“ zu führen. Dies ist im Text der Urkunde unter Bezugnahme auf § 1 dieses Gesetzes zum Ausdruck zu bringen.

§ 4

Übertretungen dieses Gesetzes können mit Geldstrafe bis zu 150,— DM oder Haft bis zu 6 Wochen bestraft werden.

§ 5

Der Bundeswirtschaftsminister erläßt die erforderlichen Durchführungsbestimmungen nach Anhörung der technisch-wissenschaftlichen und berufsständischen Vereinigungen der Ingenieure.

§ 6

Das Gesetz tritt am Tage nach seiner Verkündung in Kraft.