

Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Natron- und Kalilauge verschiedener Konzentration und Temperatur

Von Doz. Dr. phil. L. RIEDEL

Mitteilung aus der Abteilung für physikalische Chemie der Forschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung Karlsruhe

Die Wärmeleitfähigkeit von wäßrigen Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd wurde mit einem stationären Zylinderverfahren in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur gemessen. Die Ergebnisse wurden auf Grund einer Betrachtung der Wirkung der verschiedenen gelösten Ionen auf die Wärmeleitfähigkeit des Wassers einheitlich ausgewertet und in Tabellen dargestellt.

Über die Wärmeleitfähigkeit der Alkalilauge lagen unseres Wissens bisher, außer vereinzelt und unsicheren Angaben von G. Jäger¹⁾ aus dem Jahre 1890 keine Messungen vor, die der technischen Bedeutung dieser sonst sehr gründlich untersuchten Stoffe gerecht wurden. Es schien daher lohnend, im Zuge unserer Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit technisch wichtiger Flüssigkeiten auch diese Lücke auszufüllen. Da das Wesentliche über den Aufbau der benutzten Apparatur und die Erweiterung des zunächst nur für die Meßtemperatur von 20° C angewandten Verfahrens auf den Temperaturbereich von 0° bis 80° C bereits an anderer Stelle²⁾³⁾ mitgeteilt wurde, kann gleich mit der Besprechung der Meßergebnisse begonnen werden.

Meßergebnisse

In Tabelle 1 sind die bei den gewählten Meßtemperaturen von 1,5°, 20°, 50° und 80° C für die verschieden konzentrierten Lösungen gemessenen Werte der Wärmeleitfähigkeit λ zusammengestellt. Die Konzentration der Lösungen in Gewichtsprozenten (g wasserfreies Alkalihydroxyd je 100 g Lösung) wurde aus der jeweils pyknometrisch bei 15° C ermittelten Dichte nach bekannten Tabellen⁴⁾ bestimmt, so daß der Wassergehalt der zur Herstellung der Lösungen verwandten chemischen Präparate (reinst, pro analysi) ohne Einfluß blieb. Die erste Zeile der Tabelle 1 enthält die für Wasser als Eichflüssigkeit zugrunde gelegten bzw. gefundenen Werte (vgl.³⁾).

In Bild 1 und 2 wurden diese Meßwerte für λ in Abhängigkeit vom Gewichtsprozentgehalt x der Lösungen mit der Meßtemperatur als Kurvenparameter dargestellt. Die Größe der eingetragenen Kreise entspricht etwa dem mittleren Fehler einer einzelnen Relativmessung ($\pm 0,5\%$), während die absolute Genauigkeit der Meßwerte wegen des Fehlens zuverlässiger Richtwerte zur Eichung von Relativmeßgeräten kaum 1% betragen dürfte. Die eingezeichneten Kurven sind nicht einfach als rein empirische glatte Verbindungslinien zwischen den Meßpunkten anzusehen, sondern stützen sich auf gewisse Annahmen, über die im folgenden Näheres gesagt wird.

Während die Wärmeleitfähigkeit des Wassers durch den Zusatz anorganischer Salze im allgemeinen, wie umfangreiche

Messungen des Verfassers²⁾ ergaben, annähernd proportional der Molkonzentration (Mol Salz je Liter Lösung) erniedrigt wird und nur bei einigen Natriumsalzen eine geringfügige Erhöhung auftritt, zeigt Bild 1 für Natronlauge bei kleinen Konzentrationen einen beträchtlichen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, der jedoch bald geringer wird, bis schließlich bei etwa

Tabelle 1. Meßwerte für die Wärmeleitfähigkeit der Alkalilauge

Konzentr. Gew.-%	Dichte b. 15° g/cm³	Wärmeleitfähigkeit (kcal/mh °C) bei			
		1,5° C	20° C	50° C	80° C
H ₂ O	—	0,489	0,515	0,551	0,578
NaOH 10,1	1,1126	0,515	0,541	0,574	0,605
20,2	1,2241	0,525	0,548	0,590	0,619
24,9	1,2758	0,531	0,554	0,588	0,616
29,9	1,3297	0,537	0,555	0,594	0,620
40,6	1,4398	—	0,554	0,590	0,620
60,0	—	—	—	—	0,620
KOH 7,6	1,0694	0,494	0,518	0,557	0,582
11,8	1,1091	0,493	0,520	0,552	0,576
23,5	1,2236	0,485	0,511	0,545	0,573
35,2	1,3463	0,470	0,494	0,531	0,553
46,9	1,4773	0,453	0,473	0,504	0,532

30prozentigen Lösungen ein Grenzwert erreicht wird, der bei 20° C um rund 8% höher liegt als der Wert für reines Wasser. Noch überraschender erscheint der Verlauf der Kurven für die KOH-Lösungen in Bild 2, bei denen zunächst ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit bei einer Konzentration von etwa 10% durchlaufen wird, während bei konzentrierten Lösungen ein starker Abfall stattfindet.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dieser Lösungen erkennt man aus den Bildern unmittelbar, daß die zu verschiedenen Temperaturen gehörigen Kurven praktisch parallel laufen, so daß man mit der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Wassers sofort auch die der Lösungen kennt.

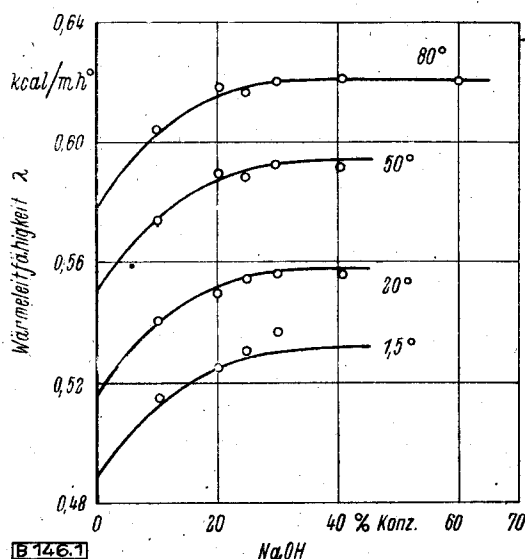


Bild 1: Wärmeleitfähigkeit von Natronlauge (Meßwerte) bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Gewichtsprozentgehalt.

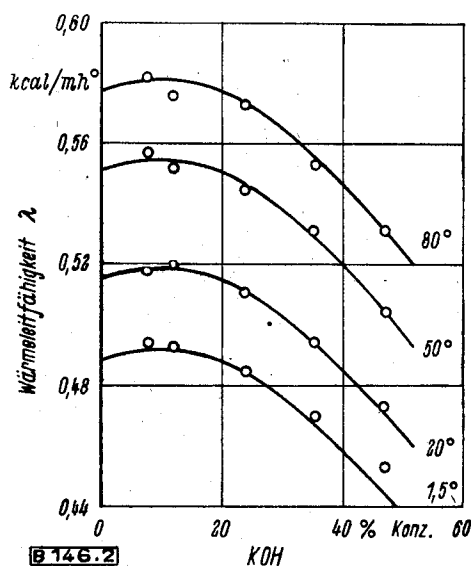


Bild 2: Wärmeleitfähigkeit von Kalilauge (Meßwerte) bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Gewichtsprozentgehalt.

Wirkung gelöster Ionen auf die Wärmeleitfähigkeit des Wassers

Da die Alkalihydroxyde in wässriger Lösung als starke Elektrolyte praktisch vollständig in Ionen zerfallen, darf man erwarten, daß die vom Verfasser²⁾ an den Lösungen anorganischer Salze aufgefundenen Beziehungen wenigstens in gewissen Grenzen auch für diese Laugen zutreffen werden. Anhand umfangreicher Messungen konnte gezeigt werden, daß die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Wassers durch den Zusatz eines löslichen Salzes annähernd proportional der Molkonzentration des Salzes ist und als Summe der voneinander unabhängigen Wirkungen der darin enthaltenen Ionen aufgefaßt werden kann. Soweit diese Voraussetzungen zutreffen, kann man daher die Wärmeleitfähigkeit λ solcher Lösungen aus der des reinen Wassers λ_w nach der Gleichung:

$$\lambda = \lambda_w + \sum \alpha_i c_i$$

berechnen, in der die Summe über die verschiedenen gelösten Ionen (mit der jeweils zugehörigen Molkonzentration c_i) zu erstrecken ist. Die für die einzelnen Ionenarten charakteristischen Konstanten α_i , die ein Maß für die Wirkung der einzelnen Ionen auf die Wärmeleitfähigkeit des Wassers darstellen, wurden für eine Reihe verschiedenster Ionen vom Verfasser²⁾ auf Grund der Messungen an den Salzlösungen ermittelt, wobei (da immer nur die Wirkung von mindestens zwei Ionenarten zugleich beobachtet werden kann) der Wert α_i für das Na-Ion definitionsgemäß gleich 0 gesetzt wurde. Mit dieser Festsetzung ergab sich durch Vergleich der Wärmeleitfähigkeit äquimolarer Lösungen von Natrium- und Kaliumsalzen derselben Säuren für das K-Ion der Wert $\alpha_i = -0,0072 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$; d. h. um diesen Betrag ist die Wärmeleitfähigkeit einer 1-molaren Lösung eines Kaliumsalzes niedriger als die des Natriumsalzes derselben Säure und bei anderen Konzentrationen ändert sich der Unterschied proportional der Molkonzentration. Auf Grund des im vorigen Absatz über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Lösungen Gesagten können wir diese zunächst nur für eine Temperatur von 20°C angestellten Betrachtungen auf beliebige Temperaturen verallgemeinern, indem wir in obiger Gleichung unter Benutzung derselben Werte α_i nur für die Wärmeleitfähigkeit des Wassers λ_w den der jeweiligen Temperatur entsprechenden Wert einsetzen.

Vor der Anwendung dieser Überlegungen auf unsere Messungen an den Alkalilaugen ist zunächst noch darauf hinzuweisen, daß ein solcher, der Molkonzentration proportionaler und von andern gelösten Ionenarten unabhängiger Einfluß eines Salzzusatzes auf die Wärmeleitfähigkeit (wie auch auf andere physikalische Eigenschaften) des Wassers immer zu erwarten ist, solange die Wechselwirkungen der gelösten Ionen untereinander keine Rolle spielen, d. h. diese einfachen Beziehungen müssen in jedem Falle streng zutreffen, wenn die Konzentration der Lösungen hinreichend klein ist. Für Salzlösungen sind die Abweichungen im allgemeinen auch bei höheren Konzentrationen gering (vgl. ³⁾), so daß man die Wärmeleitfähigkeit stets für praktische Zwecke hinreichend genau aus den α_i -Werten der Ionen berechnen kann.

Das gilt jedoch nicht für die Alkalilaugen, bei denen, wie Bild 1 bzw. 2 zeigt, die Wärmeleitfähigkeit nur bis zu Gehalten von etwa 10 Gew.-% (entsprechend rd. 3 bzw. 2 Mol je l) annähernd proportional der Konzentration zunimmt. Für diesen linearen Anfangsbereich (Grenztangente) können wir jedoch aus den Meßwerten gemäß der oben angeführten Gleichung die α_i -Werte der gelösten Ionen berechnen. Aus dem Ergebnis für die 10,1 proz. Natronlauge (entsprechend einer Konzentration von 2,81 Mol/l) bei 20° erhält man mit $\lambda_w = 0,515 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$ wegen $\alpha_i = 0$ für das Na-Ion sofort für das OH-Ion den Wert $\alpha_i = (0,539 - 0,515)/2,81 = 0,0086 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$. Damit kann man nun offenbar, wenn unsere Überlegungen zutreffen, die Wärmeleitfähigkeit verdünnter KOH-Lösungen nach folgender Gleichung berechnen:

$$\lambda = \lambda_w + c (\alpha_K + \alpha_{OH})$$

Mit $\lambda_w = 0,515$, $\alpha_K = -0,0072$ und $\alpha_{OH} = +0,0086 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$

erhält man zunächst

$$\lambda = 0,515 + 0,0014 c$$

und damit für $c = 1,45$ bzw. 2,33 Mol KOH/l entsprechend 7,6 bzw. 11,8 Gew.-%: $\lambda = 0,517$ bzw. $0,518 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$. Der Vergleich dieser Werte mit den Meßergebnissen für diese Lösungen bei 20°C (Tab. 1) zeigt eine sehr befriedigende Übereinstimmung, so daß der genannte α -Wert für das OH-Ion von etwa $0,009 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$ ziemlich sicher sein dürfte. Er ist jedoch nur von geringer praktischer Bedeutung, da diese Überlegungen hier (im Gegensatz zu den Salzen) auf verdünnte Lösungen beschränkt sind.

Einfluß des Hydroxylions

Man kann jedoch noch einen Schritt weiter gehen und folgende Vermutung aussprechen: Da die Messungen an zahlreichen Natrium- und Kaliumsalzen²⁾ gezeigt haben, daß der Einfluß der Alkalimetallionen auf die Wärmeleitfähigkeit des Wassers bis zu hohen Konzentrationen hinauf annähernd proportional der Molkonzentration c gesetzt werden kann, dürfen wir erwarten, daß dies auch für die Wirkung dieser Ionen in den Alkalilaugen zutrifft, und daß die starken Abweichungen von der Linearität lediglich durch die Wechselwirkung der Hydroxylionen untereinander, unabhängig von der Art und Menge der anwesenden Kationen, zustande kommen. Wir fassen also die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Wassers durch den Zusatz des Alkalihydroxyds wiederum als Summe zweier unabhängiger Ionenanteile auf, von denen jedoch nur der dem Kation entsprechende (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an den Salzlösungen) bis zu hohen Konzentrationen hinauf proportional c gesetzt werden kann, während der dem OH-Ion zuzuschreibende Anteil eine, nur im Grenzfall großer Verdünnung proportional c ansteigende, von der Temperatur unabhängige, zunächst unbekannte, empirisch zu bestimmende Funktion der Molkonzentration $\varphi(c)$ bildet; d. h. wir versuchen für beliebige Laugen den Ansatz

$$\lambda = \lambda_w(T) + \alpha^+ c + \varphi(c),$$

wobei α^+ für das Kation den Messungen an Salzlösungen entnommen werden kann und bereits in zahlreichen Fällen bekannt ist²⁾ und $\varphi(c)$ für das OH-Ion durch die Untersuchung einer Lauge ein für allemal bestimmt werden kann.

Aus unseren Meßergebnissen an den NaOH-Lösungen läßt sich die Funktion $\varphi(c)$ besonders einfach ermitteln, da hier α^+ für das Na-Ion gleich 0 ist und daher: $\lambda = \lambda_w + \varphi(c)$. Man braucht also nur aus den Meßwerten der Tabelle 1 die Differenzen $\lambda - \lambda_w$ für gleiche Temperatur zu bilden und die zugehörigen, den angegebenen Gewichtsprozentgehalten entsprechenden Molkonzentrationen auszurechnen. Da $\varphi(c)$ als temperaturunabhängig anzusehen ist, kann man über die zur gleichen Konzentration gehörigen, den verschiedenen Meßtemperaturen entsprechenden Werte mitteln. Auf diese Weise wurden die in Bild 3 für NaOH (□) eingetragenen Punkte gewonnen, die den Verlauf der Funktion $\varphi(c)$ festlegen.

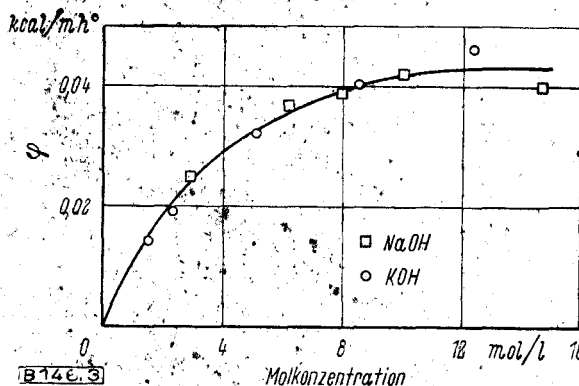


Bild 3: Wärmeleitfähigkeitserhöhung des Wassers durch das Hydroxylion in Abhängigkeit von der Molkonzentration, bestimmt aus den Messungen an Natron- bzw. Kalilaugen.

Da α^+ für das K-Ion auf Grund der Messungen an den Salzlösungen gleich $-0,0072 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}$ zu setzen ist, erhält man für die KOH-Lösungen:

$$\lambda = \lambda_w - 0,0072 c + \varphi(c).$$

Damit kann man wieder zu jedem Meßwert der Tabelle 1 die Größe φ berechnen und über die zur gleichen Konzentration gehörigen, aber verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werte mitteln. So erhält man die in Bild 3 für KOH (o) eingetragenen Punkte, die mit den für NaOH recht genau auf einer einheitlichen Kurve liegen, wodurch die Richtigkeit unserer Vermutung bezüglich der unabhängigen Wirkung der Ionen bestätigt und eine wertvolle Stütze für die Zuverlässigkeit sämtlicher Messungen gewonnen wird. Eine Antwort auf die Frage, worauf die starken Abweichungen der Funktion $\varphi(c)$ des OH-Ions von dem für die übrigen Ionen weitgehend zutreffenden, praktisch geradlinigen Verlauf zurückzuführen sind, setzt eine eingehende Kenntnis des Mechanismus der Wärmeleitung in solchen Lösungen voraus und kann daher heute noch nicht gegeben werden.

Tabelle 2. Wärmeleitfähigkeit von Natronlauge
in kcal/mh °C

% NaOH	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	70° C	80° C
0	0,486	0,501	0,515	0,528	0,540	0,551	0,561	0,570	0,578
10	0,510	525	539	552	564	575	585	594	602
20	0,522	537	551	564	576	587	597	606	614
30	0,528	543	557	570	582	593	603	612	620
40	—	—	—	—	583	594	604	613	621

Tabelle 3. Wärmeleitfähigkeit von Kalilauge
in kcal/mh °C

% KOH	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	70° C	80° C
0	0,486	0,501	0,515	0,528	0,540	0,551	0,561	0,570	0,578
10	0,490	505	519	532	544	555	565	574	582
20	0,486	501	515	528	540	551	561	570	578
30	0,473	488	502	515	527	538	548	557	565
40	0,456	471	485	498	510	521	531	540	548
50	0,432	447	461	474	486	497	507	516	524

Mit der Kenntnis des Verlaufes der Funktion $\varphi(c)$, der α -Werte der verschiedenen Kationen und der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_w des Wassers ist man in der Lage, die Wärmeleitfähigkeit beliebiger Laugen mit großer Zuverlässigkeit einheitlich auszurechnen¹⁾. λ_w kann man dabei in dem Temperaturbereich zwischen 0° und 80° C nach Messungen des Verfassers²⁾ in Übereinstimmung mit zuverlässigen Literaturwerten³⁾ nach folgender Gleichung berechnen:

$$\lambda_w = 0,486 + 0,0015 t - 0,000005 t^2 \text{ kcal/mh } ^\circ\text{C}.$$

Hiermit und unter Benutzung des Wertes $\alpha^+ = -0,0072$ kcal/mh °C für das K-Ion und der in Bild 3 dargestellten Funktion $\varphi(c)$ für das OH-Ion wurden die Kurven der Bilder 1 und 2 berechnet, die, wie man erkennt, die Meßwerte sehr befriedigend wiedergeben. Schließlich wurden nach demselben Verfahren auch die Werte der Wärmeleitfähigkeit der Alkalilaugen für runde Gewichtsprozentgehalte und runde Temperaturen ermittelt und in Tabellen 2 und 3 zur bequemen Anwendung für praktische Zwecke zusammengestellt.

Eingeg. 28. Okt. 1949 [B 146]

¹⁾ Wegen der kleinen Löslichkeit der Hydroxyde anderer Metalle ist diese Möglichkeit praktisch allerdings nur von geringem Interesse.

Schrifttum

- ¹⁾ G. Jäger, Wien. Ber. 99 (2a), 245 [1890].
- ²⁾ L. Riedel: Mitt. Kältetechn. Inst. u. d. Reichsforschungsanstalt f. Lebensmittelfrischhaltung an der T. H. Karlsruhe: Nr. 2. C. F. Müller Verlag, Karlsruhe 1948. Auszug diese Ztschr. 21, 355 [1949].
- ³⁾ L. Riedel: Diese Ztschr. 21, 340 [1949].
- ⁴⁾ D'Ans-Lax: Taschenbuch f. Chem. u. Phys. 2. Aufl. 1949, S. 772 u. 773.
- ⁵⁾ E. Schmidt u. W. Sellschopp: Forsch. Ing.-Wes. 3, 285 [1932].

SONDERDRUCK
aus der Zeitschrift

159

158

CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK

Zeitschrift für alle Gebiete der Chemischen Technik und des Chemie-Ingenieurwesens

in Fortführung der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ Teil B

(früher „Die Chemische Technik“)

und der „Beihefte Verfahrenstechnik zur VDI-Zeitschrift“

Jahrgang 1950

Nr. 3

Seiten 54-56

Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße