Die Wärmeleitfähigkeit von wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte

Von Dozent Dr. phil. L. RIEDEL, Karlsruhe

Mitteilung aus der Abteilung für physikalische Chemie der Forschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung an der Technischen Hochschule Karlsruhe

Die bisher vorliegenden Meßergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit der wäßrigen Lösungen von Salzen, Säuren und Basen werden kritisch verglichen und in einheitlicher Form dargestellt. Auf Grund einfacher theoretischer Betrachtungen ist es möglich, diese wichtige Größe für zahlreiche noch nicht untersuchte Lösungen zuverlässig abzuschätzen.

Im Jahre 1948 veröffentlichte der Verfasser [8] die Ergebnisse einer umfangreichen experimentellen Untersuchung über die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten, darunter auch zahlreicher wäßriger Lösungen meist anorganischer Salze. Wegen ihres großen Umfanges konnte diese Arbeit nicht in einer der üblichen Fachzeitschriften gebracht werden. Daher dürften ihre Ergebnisse den daran interessierten Stellen kaum allgemein bekannt geworden sein. Inzwischen wurde der Verfasser auf eine bisher offenbar auch ziemlich unbekannt gebliebene Dissertationsschrift von *B. Braune* [1] aus dem Jahre 1937 aufmerksam gemacht[1]), in der ebenfalls Meßwerte für die Wärmeleitfähigkeit einer größeren Anzahl wäßriger Lösungen, darunter insbesondere auch verschiedener Säuren, gebracht werden. Bei der großen Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit für die Behandlung technischer Wärmeübergangsprobleme schien uns ein Vergleich der Ergebnisse dieser Untersuchung mit denen des Verfassers und eine kritische Übersicht über den heutigen Stand unserer Kenntnis dieser Größe für die genannte Stoffgruppe wünschenswert zu sein.

Theoretische Betrachtungen

Löst man beispielsweise 0,1 Mol eines beliebigen Stoffes in 1 l Wasser auf, so wird sich die Wärmeleitfähigkeit um einen gewissen kleinen Betrag ändern. Löst man die doppelte Menge, so wird diese Änderung doppelt so groß sein, vorausgesetzt, daß man dabei im Bereich „ideal verdünnter Lösungen" bleibt, in dem die Wirkung der neu hinzukommenden Teilchen durch die bereits gelösten nicht beeinflußt wird. Man darf also auf jeden Fall erwarten, daß sich die Wärmeleitfähigkeit hinreichend verdünnter Lösungen proportional der Molkonzentration c (Litermolarität, gemessen in Mol wasserfreies Salz je l Lösung) ändert.

Bringt man verschiedene Stoffe nebeneinander in Lösung, so müssen sich die Wirkungen der einzelnen Komponenten offenbar einfach addieren, wiederum natürlich nur, solange sich die gelösten Teilchen gegenseitig nicht beeinflussen. Bei hinreichend verdünnten Lösungen starker Elektrolyte, die vollständig in Ionen zerfallen, kann man daher die Differenz $\lambda - \lambda_w$ der Wärmeleitfähigkeit λ der Lösung und λ_w des reinen Wassers als Summe verschiedener Glieder auffassen, die den einzelnen Ionen zukommen, und die nach dem oben Gesagten stets ihrer jeweiligen Molkonzentration proportional sind, so daß

$$\lambda = \lambda_w + \Sigma \alpha_i c_i.$$

Man kann also die Wärmeleitfähigkeit einer verdünnten Lösung nach dieser Gleichung in Abhängigkeit von der Konzentration berechnen, wenn man die α-Werte (d. h. die durch den Zusatz von je 1 Mol bewirkten Wärmeleitfähigkeitsänderungen) der verschiedenen gelösten Ionen kennt. Da sich darüber einstweilen theoretisch nichts aussagen läßt, muß man zur Bestimmung dieser für die verschiedenen Ionen charakteristischen Größen auf die Meßergebnisse selbst zurückgreifen. Nun sind in einer solchen Lösung immer mindestens zwei Ionenarten (positiv und negativ geladene) enthalten, deren Wirkung sich grundsätzlich nicht trennen läßt. Um trotzdem zu Absolutwerten für α_i zu kommen (die für praktische Berechnungen sehr bequem sind), kann man daher nach einem in ähnlichen Fällen üblichen Verfahren den Wert für ein bestimmtes Ion willkürlich festsetzen, wobei man sich allerdings stets darüber klar sein muß, daß die so gewonnenen α-Werte immer nur relativ, bezogen auf diese Festsetzung, zu verstehen sind.

Bild 1 zeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit des Wassers durch den Zusatz eines Alkali-Halogenids in der Tat proportional der Litermolarität des Salzes verändert wird, und zwar über den ganzen Konzentrationsbereich, so daß unsere Überlegungen hier ganz allgemein, nicht nur im Grenzfall starker Verdünnung, angewandt werden dürfen. Die Neigung der für NaCl eingezeichneten Geraden entspricht einer Wärmeleitfähigkeitsänderung von —0,0047 kcal/m h ° C je Mol NaCl. Setzen wir nun den α-Wert des Na^+-Ions gleich 0, so erhält man aus den Messungen an Lösungen beliebiger Natriumsalze stets sofort den α-Wert des betreffenden Anions, also z. B. $\alpha = -0{,}0047$ für das Cl^--Ion. Damit ergeben sich nun weiter die α-Werte beliebiger Kationen aus den Meßergebnissen für Lösungen ihrer Chloride. Im Prinzip braucht man also nur die Wärmeleitfähigkeit der Lösungen aller Natriumsalze und aller Chloride zu messen, um die α-Werte sämtlicher Ionen und damit weiter die Wärmeleitfähigkeit beliebiger anderer Lösungen berechnen zu können.

Zuverlässigkeit der Meßwerte

Experimentelle Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit wäßriger Ionenlösungen stammen entweder aus dem vorigen Jahrhundert oder aus neuester Zeit (nach 1937). Das umfangreichste Zahlenmaterial lieferten die Untersuchungen des Verfassers an wäßrigen Lösungen zahlreicher Salze [8], an Natron- und Kalilauge [10] und an kältetechnisch wichtigen Salzlösungen [11]. Über das Meßverfahren und seine Eichung wurde in dieser Zeitschrift bereits berichtet [9], so daß hier lediglich die Meßwerte interessieren dürften.

Bei der Apparatur von *Braune* [1] befindet sich die 1 mm starke Flüssigkeitsschicht zwischen zwei etwa 50 cm langen koaxialen Glasrohren. Von diesen wird das äußere über eine Wasserstoff-Zwischenschicht durch einen von Kühlwasser durchströmten Messingzylindermantel gleichmäßig gekühlt, während dem inneren Rohr ständig Wärme durch Äther-Dampf zugeführt wird, der sich an der Innenwand niederschlägt. Bei stets gleicher Temperatur des siedenden Äthers und des Kühlwassers ist die im stationären Zustand in der Zeiteinheit gebildete, genau gemessene Menge flüssigen Äthers ein relatives Maß für die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeitsschicht zwischen den Glasrohren. Zur Festlegung der Eichkurve dienten Messungen an Wasser und vier Glycerin-Wasser-Gemischen, deren Wärmeleitfähigkeit auf Grund einer Untersuchung von *Erk* u. *Keller* [2] als sicher bekannt angesehen wurde. Als Meßtemperatur, auf die sich seine Resultate beziehen, gibt *Braune* 29 ° C an.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen des Verfassers erfordert die Umrechnung auf dieselbe Temperatur sowie die Berücksichtigung einer evtl. vorhandenen Differenz in den der Eichung jeweils zugrunde gelegten Werten für die Wärmeleitfähigkeit des Wassers. Dafür nennt *Braune* 0,001458 cal/cm s ° C (entsprechend 0,5249 kcal/mh ° C) für 29 ° C, während der Verfasser mit 0,515 kcal/mh ° C für 20 ° C rechnete. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit verschiedener wäßriger Lösungen durch den Verfasser [9, 10, 11] stellte sich heraus, daß das Verhältnis λ/λ_w der Wärmeleitfähigkeit einer Lösung von bestimmter Konzentration zu der des reinen Wassers bei verschiedenen Temperaturen praktisch übereinstimmt. Man wird kaum einen Fehler machen, der die Meßgenauigkeit von etwa 1% übersteigt, wenn man dies innerhalb des kleinen Temperaturintervalls zwischen 20 und 29 ° C als allgemein gültig annimmt. Bezeichnet man die von *Braune*

für 29 °C in cal/cm s °C angegebenen Werte mit λ_{29}, die des Verfassers für 20 °C in kcal/mh °C mit λ_{20}, so sollte also für dieselbe Lösung gelten: $\lambda_{29}/\lambda_{W29} = \lambda_{20}/\lambda_{W20}$, oder mit den entsprechenden Eichwerten für Wasser: $\lambda_{29}/0{,}001458 = \lambda_{20}/0{,}515$. Zum Vergleich mit den Ergebnissen des Verfassers wurden daher die Meßwerte von *Braune* durch Multiplikation mit 0,515/0,001458 auf die gleichen Bedingungen umgerechnet.

Unter den älteren Arbeiten verdient die Untersuchung zahlreicher wäßriger Lösungen von *G. Jäger* [3] nach einem Plattenverfahren die stärkste Beachtung. Eine nähere Kritik der Meßmethode (vgl. *M. Jakob* [4] läßt jedoch vermuten, daß die von *Jäger* für 32 °C angegebenen Relativwerte (bezogen auf Wasser) wegen verschiedener nicht berücksichtigter Einflüsse um mehrere Prozent unsicher sein dürften. Soweit dieselben Lösungen untersucht wurden, zeigt der Vergleich in der Tat eine im allgemeinen sehr befriedigende Übereinstimmung der Werte von *Braune* mit denen des Verfassers, während die (natürlich ebenfalls auf 20 °C reduzierten) Resultate von *Jäger* häufig stärkere Abweichungen aufweisen und zwar meist um etwa 2 bis 3% kleiner sind. Daher wurde im allgemeinen auf die Wiedergabe der *Jäger*schen Ergebnisse, soweit diese heute durch die genannten neueren Arbeiten als überholt anzusehen sind, verzichtet. Dasselbe gilt für die meist völlig unbrauchbaren Resultate der anderen älteren Arbeiten.

Schließlich sind in diesem Zusammenhange noch die Untersuchungen von *E. Meyer* [5] und *W. Rau* [6] zu nennen, die die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von einigen als Kühlsolen verwendeten Lösungen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, zum Ziele hatten. Aus seinen Messungen schloß *Rau* auf einen unstetigen Verlauf der Isothermen der Wärmeleitfähigkeit bei der eutektischen Konzentration für die Lösungen von NaCl, KCl, NH_4Cl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$. Eine daraufhin unternommene Nachprüfung dieser unwahrscheinlichen Ergebnisse an vier dieser Lösungen (außer NH_4Cl) durch den Verfasser [11] lieferte stets, auch im Bereiche tiefer Temperaturen, innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 1% einen gleichmäßigen Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Konzentration, der sich in jedem Falle aufs beste in unsere theoretischen Überlegungen einfügt und durch die Messungen von *Braune*, soweit solche vorliegen, gut bestätigt wird, vgl. Bild 1 und 2. Damit dürfte nach Ansicht des Verfassers erwiesen sein, daß die Ergebnisse von *Meyer* und *Rau* jedenfalls zum großen Teil als sehr unsicher anzusehen sind und als überholt gelten können[2]). Lediglich die Messungen an NH_4Cl-Lösungen mußten hier berücksichtigt werden, da sie die einzige Möglichkeit einer (wenn auch entsprechend unsicheren) Abschätzung des α-Wertes für das Ammonium-Ion bieten.

Vergleich der Meßergebnisse und Prüfung der Theorie

In Bild 1 bis 8 wurden sämtliche Meßwerte des Verfassers bei 20 °C, sowie die von *Braune* [1] und für einige Lösungen auch die von *Jäger* [3] (nach Umrechnung auf 20°) gemäß den obigen Überlegungen in Abhängigkeit von der Molkonzentration aufgetragen. Zur Unterscheidung der Lösungen wurden die Meßpunkte in verschiedener Form, als Kreise, Quadrate usw. dargestellt. Bei den von *Braune* und *Jäger* stammenden Werten sind diese Figuren schwarz ausgefüllt. Die Herkunft von *Jäger* ist außerdem durch ein daneben gesetztes *J* gekennzeichnet.

Die in den Bildern dargestellten, ausgezogenen Geraden sind nicht einfach den in jedem Falle vorliegenden Messungen angepaßt, sondern ihre Neigung (die molare Wärmeleitfähigkeitsänderung des Salzes) wurde im Sinne unserer Überlegungen über die unabhängige Ionenwirkung berechnet. Bei der Bestimmung der dafür notwendigen α-Werte wurden die Meßergebnisse an sämtlichen Lösungen, die das betreffende Ion enthalten, berücksichtigt. Nur bei Lösungen, in denen ein Ion auftritt, das sonst in keiner anderen der untersuchten Lösungen enthalten ist, konnte einfach eine (in den Bildern gestrichelte) Gerade durch die Meßpunkte gelegt werden, deren Neigung dann den α-Wert für das fragliche Ion lieferte. Sämtliche den eingezeichneten Geraden entsprechende α-Werte der Ionen wurden in Tabelle 3 zusammengestellt. Die im allgemeinen sehr befriedigende Übereinstimmung der Meßwerte mit den berechneten Geraden beweist, daß die Voraussetzungen unserer theoretischen Betrachtungen im allgemeinen bis zu hohen Konzentrationen gut erfüllt sind, so daß eine zuverlässige Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit noch nicht untersuchter Lösungen auf dieser Grundlage möglich erscheint.

So entspricht die (zunächst vielleicht überraschende) gemessene Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Wassers beim Zusatz von Natriumfluorid, Bild 1, durchaus den theoretischen Erwartungen und hätte mit Sicherheit aus den Messungen an Lösungen von NaCl, KCl und KF vorausgesagt werden können. Bei Konzentrationen von etwa 6 Mol/l scheint, jedenfalls für bestimmte Ionen, die Grenze des Bereichs der idealen Verdünnung erreicht zu sein, wie die Messungen an KF-, LiCl- und LiBr-Lösungen zeigen, wobei die Abweichungen von der Geraden bei höheren Konzentrationen bemerkenswerterweise in verschiedener Richtung gehen.

Für das wenig lösliche Bariumnitrat liegt nur ein in Bild 3 angeführter Meßpunkt des Verfassers vor, der der theoretischen Erwartung genau entspricht. Auf die Einzeichnung der Geraden wurde dabei verzichtet. Aus dem von *Jäger* angegebenen Meßwert für Bleinitrat, Bild 3, der wahrscheinlich auch, wie fast alle *Jäger*schen Ergebnisse, etwas zu niedrig sein dürfte, ist zu schließen, daß der α-Wert des Pb^{++}-Ions etwa dem des Mg^{++} gleich ist (Tabelle 3). Ebenso läßt sich der α-Wert des Cu^{++}-Ions nur auf Grund einer Messung von *Jäger* an einer Kupfersulfat-Lösung, Bild 4, als etwa gleich dem des Zn^{++}-Ions abschätzen. Beim $Na_2S_2O_3$, Bild 4, sowie beim K_2CO_3, Bild 5, sind die Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Isothermen besonders stark, so daß ein α-Wert nur für Konzentrationen unter etwa 1 Mol/l angegeben werden kann. Aus Bild 5 geht hervor, daß die Neigung der Grenztangente bei K_2CO_3 durchaus mit dem für Soda-Lösungen beobachteten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit im Einklang steht. Eine etwa ebenso große Wirkung wie das CO_3^{--}- zeigt das SiO_3^{--}-Ion, Bild 6, während der Anstieg bei Na_3PO_4 noch wesentlich stärker ist, was vermutlich mit der hohen Ladung des Phosphat-Ions zusammenhängt.

Bild 7 enthält die Meßergebnisse an Laugen. Bei NaOH zeigen sich überraschenderweise beträchtliche systematische Unterschiede zwischen den Werten des Verfassers (ausgezogene Kurve) und denen von *Braune* (gestrichelte Kurve). Wie bereits früher gezeigt wurde [10], lassen sich die Beobachtungen des Verfassers an KOH aus denen an NaOH mittels des α-Werte's für das K^+-Ion recht gut berechnen (vgl. die auf diese Weise gewonnene Kurve für KOH in Bild 7). Diese Übereinstimmung dürfte für die Richtigkeit unserer Ergebnisse an NaOH sprechen. Immerhin bedarf dieser einzige Fall klarer Diskrepanzen zwischen den Resultaten von *Braune* und denen des Verfassers noch einer endgültigen Klärung.

Auch die Messung von *Braune* an LiOH, Bild 7, spricht zugunsten unserer Werte für NaOH; denn die Wärmeleitfähigkeit der Lösungen sämtlicher untersuchter Lithiumsalze (vgl. Bild 1 und 4) erwies sich als etwas kleiner als die der Lösungen der entsprechenden Natriumsalze, und dasselbe dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit für die Laugen zutreffen, während die Messungen von *Braune* das umgekehrte Verhalten zeigen. Die Rechnung mit Hilfe des α-Wertes für Li^+ (Tabelle 3) unter Zugrundelegung der NaOH-Kurve des Verfassers ergibt für die von *Braune* untersuchte LiOH-Lösung einen gegenüber seinem Meßwert nur etwa 1,5% kleineren Wert. Für $Ba(OH)_2$ sollte die Kurve zunächst stark ansteigen, da der Einfluß der beiden OH^--Ionen den des Ba^{++} stark überwiegt. Der von *Braune* gemessene, in Bild 7 wiedergegebene Punkt dürfte daher vermutlich zu niedrig sein.

Aus Gründen der Vollständigkeit und wegen ihrer technischen Bedeutung wurden auch die Beobachtungen von *Braune* an Ammoniak-Lösungen in Bild 7 mit angeführt, obwohl es sich dabei um eine schwache, d. h. nur zu einem geringen Bruchteil in Ionen zerfallene Lauge handelt, so daß eine Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit auf Grund der unabhängigen Ionenwirkung nicht möglich ist. Die Messungen von *Meyer* [5] und *Rau* [6] an Lösungen von NH_4Cl zeigen, daß der α-Wert des NH_4^+-Ions nicht viel kleiner sein dürfte, als der von K^+ (vgl. Tabelle 3), so daß man für NH_4OH, als starke Base aufgefaßt, etwa dieselbe Kurve erwarten müßte wie für KOH. Die Meßergebnisse zeigen, daß ein solcher Vergleich hier nicht erlaubt ist.

Von größtem Interesse war die durch die Messungen von *Braune* ermöglichte Prüfung unserer Theorie an den Säuren. Die Meßpunkte für HCl liegen recht genau auf einer Geraden, die den in Tabelle 3 genannten α-Wert des H^+-Ions liefert. Die damit weiter für H_2SO_4 berechnete Gerade wird, wie Bild 8 zeigt, den Messungen (abgesehen von sehr hohen Konzentrationen) sehr gut gerecht. Dagegen treten bei HNO_3 geringe systematische Abweichungen gegenüber der theoretisch berechneten (in Bild 8 eingezeichneten) Geraden auf. Die weitgehende Übereinstim-

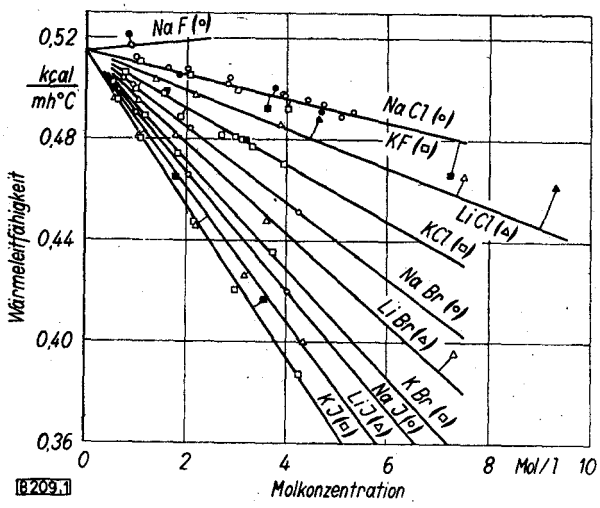

Bild 1. Alkalihalogenide.

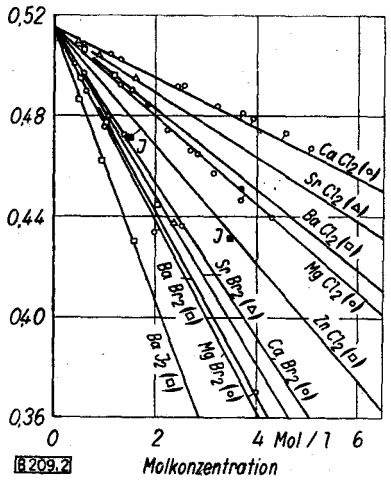

Bild 2. Erdalkalihalogenide und Zinkchlorid.

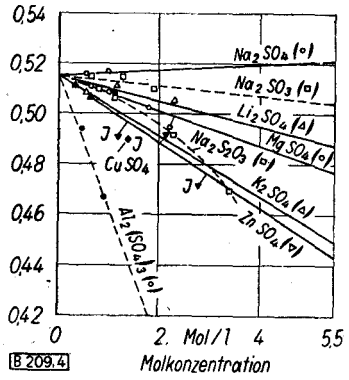

Bild 4. Sulfate, Natriumsulfit und -thiosulfat.

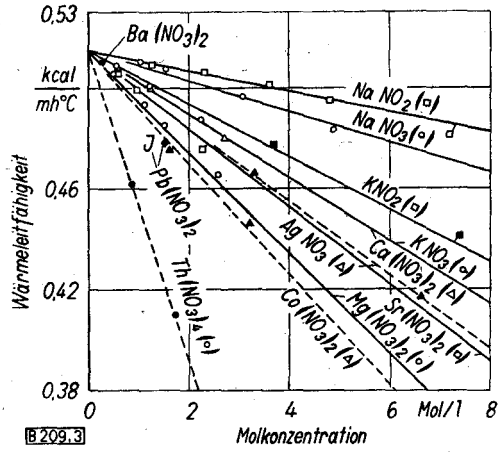

Bild 3. Nitrate und Nitrite.

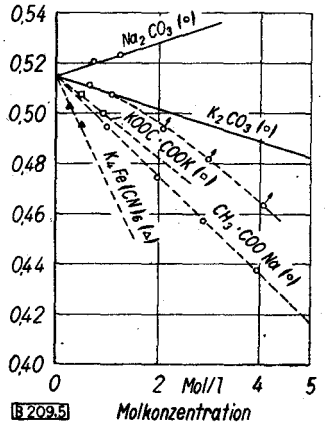

Bild 5. Carbonate, Natriumacetat, Kaliumoxalat und -eisen(II)-cyanid.

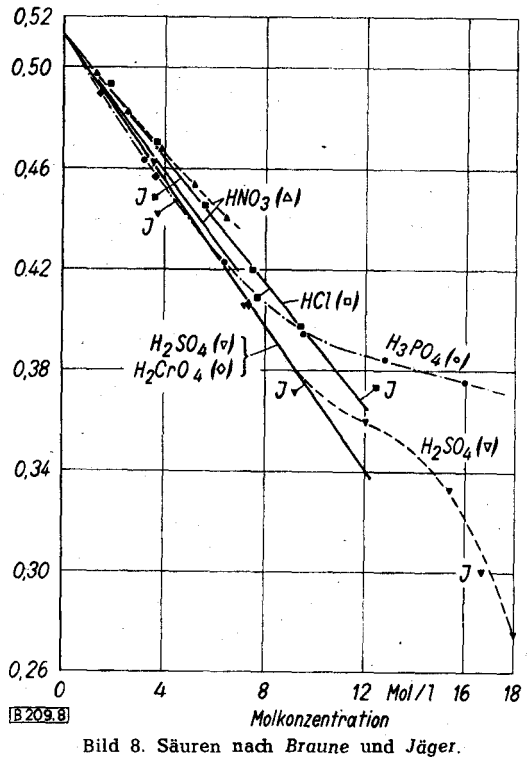

Bild 8. Säuren nach *Braune* und *Jäger*.

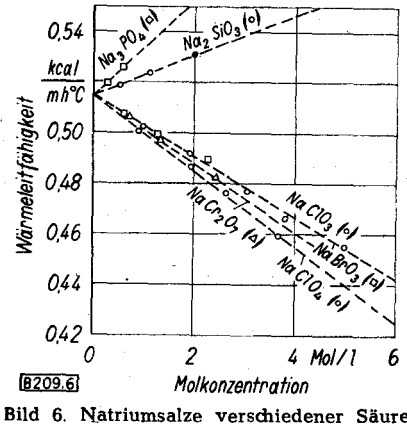

Bild 6. Natriumsalze verschiedener Säuren.

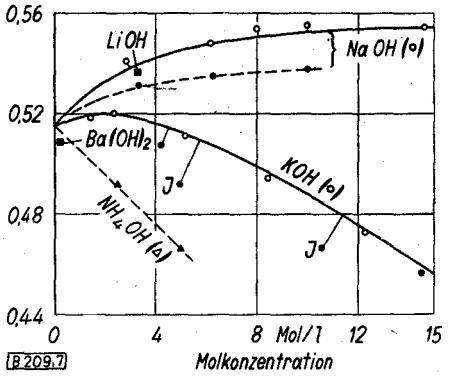

Bild 7. Laugen.

Bild 1 bis 8. Wärmeleitfähigkeit von wäßrigen Lösungen bei 20 °C. Gerade Linien berechnet in Übereinstimmung mit Tabelle 3. ○, Δ usw. Meßpunkte des Verfassers, ●, ▲ usw. Meßpunkte *v. Braune*, ● J usw. Meßpunkte *v. Jäger*.

mung der Messungen an H_2CrO_4 mit der Geraden für H_2SO_4 läßt auf gleiche α-Werte des Sulfat- und des Chromat-Ions schließen. Für H_3PO_4 schließlich könnte man versuchen, aus den α-Werten des Phosphat-Ions (bestimmt aus den Messungen an Na_3PO_4-Lösungen, Bild 6) und des H^+-Ions die Neigung der Kurve im Bereich großer Verdünnung zu berechnen. Das Ergebnis entspricht jedoch keineswegs den Messungen von *Braune*, Bild 8, was aber wiederum durchaus zu verstehen ist, wenn man berücksichtigt, daß die Phosphorsäure als schwache Säure nur zu einem geringen Teil in Ionen zerfällt und dabei vorwiegend $H_2PO_4^-$, dagegen praktisch keine PO_4^{---} -Ionen bildet, so daß ein Vergleich mit Na_3PO_4-Lösungen nicht statthaft ist.

Zusammenfassung für die Praxis

Wenn man das gesamte in Bild 1 bis 8 niedergelegte Erfahrungsmaterial überschaut und beachtet, daß die oben erwähnten Unstimmigkeiten zwischen den Meßergebnissen verschiedener Beobachter oder der Meßwerte gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Verlauf im allgemeinen nur wenige Prozente betragen, so darf man wohl behaupten, daß wir heute die Wärmeleitfähigkeit der wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte entweder auf Grund unmittelbarer Messungen oder durch Abschätzung in den meisten Fällen mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit angeben können. Der Verfasser hielt es daher für angebracht, die wesentlichen Ergebnisse seiner Ausführungen im folgenden in einer für die Praxis unmittelbar geeigneten Form zusammenzufassen.

Zunächst wurden für alle Lösungen, für die überhaupt Meßergebnisse vorliegen, sofern die Löslichkeit der betreffenden Stoffe mehr als 5% beträgt (bei verdünnteren Lösungen kann man für praktische Zwecke mit der Wärmeleitfähigkeit des reinen Wassers rechnen) durch graphische Inter- und Extrapolation an Hand der Bilder 1 bis 8 die Werte der Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C für runde Gewichtsprozentgehalte ermittelt und in

Tabelle 1. Wärmeleitfähigkeit λ_{20} von wäßrigen Lösungen bei 20 °C

auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse bestimmt für runde Gewichtsprozentgehalte.

Gelöster Stoff	λ_{20} [kcal/mh °C]								Fuß-Note
	5%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	
LiOH	0,529	0,534	—	—	—	—	—	—	
NaOH	0,528	0,539	0,545	0,550	0,553	0,555	—	0,556	b
KOH	0,517	0,519	0,517	0,515	0,509	0,502	0,485	0,461	b
HCl	0,498	0,480	0,460	0,439	0,418	0,398	—	—	
HNO_3	0,505	0,494	0,482	0,471	0,460	0,448	0,428	—	a
H_2SO_4	0,507	0,499	0,490	0,480	0,470	0,459	0,435	0,408	c
H_2CrO_4	0,508	0,500	0,492	0,483	0,474	0,465	0,445	0,420	
H_3PO_4	0,505	0,498	0,489	0,479	0,468	0,458	0,438	0,418	c
LiCl	0,506	0,496	0,486	0,476	0,468	0,463	—	—	
LiBr	0,504	0,492	0,479	0,466	0,451	0,436	0,405	—	
LiJ	0,504	0,492	0,479	0,462	0,450	0,435	0,403	0,367	a
Li_2SO_4	0,513	0,510	0,508	0,505	0,502	—	—	—	
NaCl	0,511	0,507	0,502	0,497	0,493	—	—	—	
NaBr	0,508	0,499	0,490	0,480	0,470	0,459	0,433	—	a
NaJ	0,507	0,498	0,488	0,478	0,466	0,454	0,425	0,389	a
$NaNO_2$	0,512	0,509	0,505	0,502	0,498	0,494	0,482	—	
$NaNO_3$	0,512	0,508	0,504	0,499	0,494	0,489	0,478	—	
Na_2SO_3	0,514	0,513	0,512	0,510	—	—	—	—	
Na_2SO_4	0,515	0,516	0,517	—	—	—	—	—	
$Na_2S_2O_3$	0,513	0,510	0,507	0,503	0,497	0,490	0,468	—	
Na_2CO_3	0,518	0,522	0,526	—	—	—	—	—	
$Na_2S_2O_8$	0,518	0,522	0,526	0,531	—	—	—	—	
Na_3PO_4	0,521	0,527	—	—	—	—	—	—	
$NaClO_3$	0,509	0,503	0,496	0,489	0,481	0,473	0,455	—	
$NaClO_4$	0,508	0,501	0,494	0,487	0,479	0,470	0,450	0,428	a
$NaBrO_3$	0,510	0,506	0,501	0,496	0,491	—	—	—	
$Na_2Cr_2O_7$	0,512	0,510	0,507	0,503	0,499	0,496	0,488	0,480	
Na-Acetat	0,503	0,490	0,476	0,462	0,448	0,432	—	—	
KF	0,511	0,506	0,500	0,492	0,483	0,469	—	—	
KCl	0,507	0,499	0,490	0,481	0,471	—	—	—	
KBr	0,506	0,495	0,484	0,473	0,460	0,446	0,416	—	
KJ	0,506	0,495	0,484	0,473	0,460	0,446	0,414	0,375	
KNO_2	0,509	0,502	0,495	0,487	0,479	0,470	0,453	0,437	a
KNO_3	0,509	0,502	0,495	0,487	—	—	—	—	
K_2SO_4	0,511	0,507	—	—	—	—	—	—	
K_2CO_3	0,512	0,509	0,506	0,501	0,493	0,485	0,464	0,438	a
K-Oxalat	0,510	0,505	0,499	0,493	—	—	—	—	a
$K_4Fe(CN)_6$	0,509	0,502	0,495	0,488	0,481	—	—	—	a
$MgCl_2$	0,504	0,493	0,482	0,470	0,457	0,444	—	—	
$MgBr_2$	0,504	0,493	0,480	0,466	0,451	0,434	0,395	0,350	a
$Mg(NO_3)_2$	0,508	0,501	0,494	0,485	0,476	0,466	—	—	
$MgSO_4$	0,512	0,509	0,505	0,501	0,496	—	—	—	
$CaCl_2$	0,510	0,505	0,500	0,495	0,489	0,482	0,469	—	
$CaBr_2$	0,507	0,498	0,489	0,478	0,467	0,455	0,426	0,390	a
$Ca(NO_3)_2$	0,511	0,507	0,502	0,497	0,492	0,486	0,473	0,458	a
$SrCl_2$	0,511	0,506	0,501	0,495	0,489	0,483	—	—	a
$SrBr_2$	0,508	0,500	0,492	0,482	0,471	0,461	0,435	0,402	a
$Sr(NO_3)_2$	0,511	0,507	0,503	0,498	0,492	0,487	0,473	—	
$BaCl_2$	0,511	0,507	0,502	0,497	0,491	—	—	—	
$BaBr_2$	0,508	0,501	0,494	0,485	0,476	0,466	0,443	—	
BaJ_2	0,507	0,499	0,491	0,481	0,471	0,459	0,432	0,398	a
$AgNO_3$	0,510	0,505	0,500	0,494	0,487	0,480	0,464	0,442	
$CuSO_4$	0,510	0,505	0,500	—	—	—	—	—	d
$ZnSO_4$	0,510	0,505	0,500	0,494	0,488	0,481	—	—	b
$ZnCl_2$	0,506	0,496	0,485	0,474	0,462	0,448	0,418	—	a
$Pb(NO_3)_2$	0,511	0,507	0,503	0,498	0,493	0,487	—	—	d
$Co(NO_3)_2$	0,509	0,502	0,494	0,486	0,478	0,468	0,447	—	
$Al_2(SO_4)_3$	0,507	0,498	0,488	0,477	0,465	—	—	—	
$Th(NO_3)_4$	0,508	0,501	0,492	0,484	—	—	—	—	
NH_4Cl	0,501	0,487	0,472	0,457	0,442	—	—	—	e
NH_3	0,487	0,460	0,436	0,416	0,398	0,383	—	—	f

a) Die Werte bei der höchsten Konzentration wurden durch stärkere Extrapolation gewonnen.

b) Die Meßergebnisse stimmen schlecht überein (vgl. Bild 1 bis 8).

c) Für höhere Konzentrationen ergeben sich aus den Messungen von *Braune* folgende Werte:

	50	60	70	80	90	95	Gewichtsprozent
H_2SO_4	0,416	0,392	0,371	0,354	0,318	0,289	kcal/mh°C bei 29°C
H_3PO_4	0,427	0,410	0,399	0,392	0,385	—	kcal/mh°C bei 29°C

Auf eine Umrechnung auf 20 °C wurde dabei verzichtet, da hier gegen das sonst angewandte Verfahren Bedenken bestehen.

d) Die Werte basieren auf einer Einzelmessung von *Jäger* und sind daher unsicher.

e) Die zugrundeliegenden Meßergebnisse von *Meyer* [5] und *Rau* [6] lassen sich wegen starker Abweichungen vom glatten Verlauf (aus denen *Rau* auf ein unstetiges Verhalten der Isothermen schloß) nicht einheitlich auswerten. Reduziert man die (zum Teil unter 0° bestimmten) Meßwerte auf 20 °C und den gleichen Wert für Wasser, so ergeben sich Abweichungen bis zu ± 4% gegenüber den in Tab. 1 angegebenen Daten, die daher entsprechend unsicher sind.

f) Die von *Braune* für NH_4OH-Lösungen angegebenen Werte wurden (den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend) auf runde NH_3-Gehalte umgerechnet. Die Werte für 15 bis 30% beruhen auf einer Messung von *Ch. Lees* (Philos. Trans. Roy. Soc. (A) *191*, 399 [1898].

Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei wurden stets die unmittelbaren Meßwerte zugrunde gelegt und theoretische Erwägungen nur in solchen Fällen berücksichtigt, bei denen die Meßergebnisse Widersprüche zeigen, wie z. B. bei NaOH oder $ZnSO_4$. Am Anfang der Tabelle stehen zunächst die Laugen und Säuren; dann folgen nach ihren Kationen geordnet die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, schließlich die anderer Metalle und ganz am Schluß NH_4Cl und Ammoniak. In den Fußnoten zur Tabelle wurden für einzelne Lösungen einige Hinweise gegeben, deren Kenntnis für den Benutzer vorteilhaft sein dürfte.

Braucht man die Wärmeleitfähigkeit einer Lösung bei einer anderen Temperatur als 20 °C, so hat man nach dem eingangs Gesagten die Werte der Tabelle für 20° mit dem Verhältnis λ_w/λ_{w20} der Wärmeleitfähigkeit des Wassers bei der gewünschten Temperatur zu der bei 20° zu multiplizieren. Diese Faktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Faktor $f = \lambda_w/\lambda_{w20}$ zur Umrechnung der Wärmeleitfähigkeit wäßriger Lösungen von 20° auf t °C.

t [° C]	f	t [° C]	f	t [° C]	f	t [° C]	f
—40	0,838	0	0,946	40	1,048	80	1,119
—30	0,865	10	0,973	50	1,069	90	1 130
—20	0,892	20	1,000	60	1,088	100	1,137
—10	0,919	30	1,025	70	1,105	100	1,141

Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens wurde bisher nur an einigen Salzlösungen bei tiefen Temperaturen [11], ferner an Zuckerlösungen [9], sowie Natron- und Kalilauge bis zu 80 °C nachgewiesen, wofür die Abweichungen nur 1 bis 2% betragen. Wenn es hier für beliebige Lösungen und bis zu 110 °C empfohlen wird, dann selbstverständlich nur in dem Sinne, daß es nach Meinung des Verfassers heute als die zuverlässigste Methode zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit gelten kann, wenn Literaturwerte fehlen und Messungen nicht möglich sind. Insbesondere sind bei sehr konzentrierten Lösungen (über 50%) Abweichungen zu erwarten.

Für Lösungen, deren Wärmeleitfähigkeit noch nicht untersucht wurde, und die daher in Tabelle 1 nicht zu finden sind, kann man in vielen Fällen die Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C mit Hilfe der in Tabelle 3 zusammengestellten α-Werte der Ionen mehr oder weniger zuverlässig ermitteln. Dabei hat man zunächst für den gewünschten Gewichtsprozentgehalt x mit Hilfe des Molekulargewichtes M des gelösten Stoffes und der (meist bekannten) Dichte γ_{20} der betreffenden Lösung bei 20° die zugehörige Litermolarität $c = 10\,\gamma_{20}x/M$ [Mol/l] zu berechnen. Diese, multipliziert mit der Zahl der Ionen einer bestimmten Art, die aus einer Molekel des Salzes entstehen, liefert die Konzentration dieser Ionen. Dann entnimmt man aus Tabelle 3 die zugehörigen α-Werte, multipliziert diese mit der jeweiligen Ionenkonzentration, bildet die Summe dieser Produkte über alle vorkommenden Ionenarten und erhält damit bereits die gesuchte Wärmeleitfähigkeit der Lösung bei 20 °C zu: $\lambda = 0{,}515 + \Sigma\alpha_i c_i$, die dann für andere Temperaturen in der oben geschilderten Weise umzurechnen ist.

Tabelle 3. Molare Wärmeleitfähigkeitserhöhung α_i der Ionen, bezogen auf den Wert 0 für Na^+.

Anion	α_i	Fußnote	Kation	α_i	Fußnote
OH^-	+0,0180	c	H^+	—0 0078	
F^-	+0,0018	b	Li^+	—0 0030	b
Cl^-	—0,0047		Na^+	0 0000	
Br^-	—0,0150		K^+	—0,0065	
J^-	—0,0236		NH_4^+	—0,0100	d
NO_2^-	—0 0040		Mg^{++}	—0,0080	
NO_3^-	—0 0060		Ca^{++}	—0,0005	
ClO_3^-	—0,0122	a	Sr^{++}	—0,0034	
ClO_4^-	—0,0150	a	Ba^{++}	—0 0066	
BrO_3^-	—0,0122	a	Ag^+	—0 0090	a
CO_3^{--}	—0,0065	c	Cu^{++}	—0,0140	d
SiO_3^{--}	—0,0080	a	Zn^{++}	—0,0140	d
SO_3^{--}	—0,0020	a	Pb^{++}	—0 0080	d
SO_4^{--}	+0 0010		Co^{++}	—0,0100	a
$S_2O_3^{--}$	—0 0070	a, c	Al^{+++}	—0,0280	a
CrO_4^{--}	+0,0010	a	Th^{++++}	—0,0375	a
$Cr_2O_7^{--}$	—0,0137	a			
PO_4^{---}	+0,0180	a			
$Fe(CN)_6^{----}$	—0,0160	a			
Acetat$^-$	—0,0197	a			
Oxalat^{--}	—0,0030	a			

a) Der α-Wert basiert auf Messungen an nur einer Lösung und ist daher weniger sicher.

b) Bei hohen Konzentrationen ist mit Abweichungen zu rechnen.

c) Nur für Konzentrationen bis zu etwa 1 Mol/l brauchbar (vgl. Bild 4, 5, 7).

d) Wegen ungenügender experimenteller Unterlagen sind die Werte als unsicher anzusehen (vgl. Fußnote b, d, e zu Tab. 1).

Folgendes Zahlenbeispiel diene zur Veranschaulichung des Verfahrens: Gesucht sei die Wärmeleitfähigkeit einer 30prozentigen $Al(NO_3)_3$ Lösung bei 80 °C. Mit $M = 213{,}0$ und $\gamma_{20} = 1{,}280$ g/cm³ erhält man zunächst $c = 1{,}80$ Mol/l. Tab. 3 liefert die α-Werte —0,0280 und —0,0060 für das Al^{+++} bezw. das NO_3^--Ion. Damit wird $\Sigma\alpha_i c_i = -1{,}80\,(0{,}0280 + 3 \cdot 0{,}0060) = -0{,}033$ und $\lambda_{20} = 0{,}515 - 0{,}083 = 0{,}432$. Nach Tab. 2 ergibt sich schließlich die gesuchte Größe zu $\lambda_{80} = 1{,}119 \cdot 0{,}432 = 0{,}483$ kcal/mh ° C.

Es ist selbstverständlich, daß dieses Verfahren nicht kritiklos angewandt werden soll. In den Fußnoten zu Tabelle 3 findet man kurze Angaben über die Zuverlässigkeit der α-Werte und die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Es dürfte jedoch zu empfehlen sein, sich in jedem Fall an Hand von Bild 1 bis 8 über die Brauchbarkeit der α-Werte (die ja stets den eingezeichneten Geraden entsprechen) klar zu werden. Auf Grund der Meßergebnisse an ähnlichen Lösungen wird man vielfach auch dort zu brauchbaren Resultaten kommen können, wo man mit α-Werten nicht rechnen kann, wie dies für konzentrierte Natron- und Kalilauge gezeigt wurde.

Ausblick

Da in unseren Ausführungen naturgemäß die Abweichungen zwischen Messung und Theorie stärker zur Geltung kommen mußten, als die (z. T. ausgezeichnete) Übereinstimmung, sei es gestattet, abschließend mit einigen Worten auf die grundsätzliche Bedeutung unserer Überlegungen hinzuweisen. Trotz ihrer Einfachheit liefern sie erstmalig eine theoretisch und empirisch begründete Basis für eine kritische Sichtung und einheitliche Ordnung der bisher völlig beziehungslos nebeneinander stehenden Meßergebnisse. Dies ist gerade hier von großem Wert, da solche Messungen nur bei sorgfältiger Vermeidung zahlreicher, gefährlicher Fehlerquellen zu brauchbaren Resultaten führen, weshalb die Literaturwerte sich oft stark widersprechen. Wenn nun, wie dies bei den in Bild 1 und 2 dargestellten Lösungen der Fall ist, die Ergebnisse zweier Beobachter bestens harmonieren und zugleich die theoretischen Vorstellungen ausgezeichnet bestätigt werden, so dürfte damit eine Grundlage gewonnen sein, von der aus man stark abweichende Ergebnisse von anderer Seite (wie z. B. die von *Rau* [6][3]) getrost ablehnen kann.

Eine endgültige Theorie der Wärmeleitfähigkeit solcher Lösungen sollte auch die Vorausberechnung der α-Werte der verschiedenen Ionen gestatten, und der Physiko-Chemiker wird unsere Ausführungen vielleicht allzu primitiv finden. Hierzu sei gesagt, daß es sich bei der Wärmeleitfähigkeit reiner Flüssigkeiten bereits, und bei der von Lösungen in verstärktem Maße, offenbar um eine sehr komplexe Eigenschaft handelt (was unmittelbar z. B. in den wechselnden Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten bei reinen Flüssigkeiten und des α-Wertes bei Lösungen zum Ausdruck kommt), von deren strenger theoretischer Bearbeitung, wir heute noch weit entfernt sind. Mit rein qualitativen Hinweisen (z. B. auf Zusammenhänge mit der Schallgeschwindigkeit und dergl.) aber ist dem Praktiker, für den diese Ausführungen in erster Linie bestimmt sind, nicht gedient. Einstweilen erscheint eine möglichst einfache und eng an die Erfahrung angelehnte (halbempirische) Betrachtungsweise der Lage am besten gerecht zu werden. Auch von diesem Standpunkt aus mußten noch manche Lücken offen gelassen werden. Die α-Werte zahlreicher Ionen sind noch unbekannt oder bedürfen einer Nachprüfung durch neue Messungen an anderen Lösungen. Zum Schluß sei der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß durch diese Betrachtungen die experimentelle und theoretische Forschung auf diesem

Gebiet neu angeregt und auf einige Probleme, deren Bearbeitung auch von praktischem Wert sein dürfte, aufmerksam gemacht werden möge.

Eingeg. 22. Aug. 1950 [B 209]

[1]) Für den Hinweis auf diese Arbeit bin ich Herrn Dr.-Ing. *H. Titze*, Karlsruhe, zu Dank verpflichtet.

[2]) Herr Professor *Meißner*, München, hat sich allerdings öffentlich für die Resultate von Meyer und Rau eingesetzt [7] und neue Versuche angekündigt, die eine endgültige Entscheidung herbeiführen sollen.

[3]) Hierher gehört auch eine Angabe aus den Reports of the National Physical Laboratory London (1936, S. 18), nach der zwar in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen (Bild 2) ein gleichmäßiger Abfall der Wärmeleitfähigkeit von $CaCl_2$-Lösungen mit steigender Dichte gefunden wurde (während *Rau* gerade hierfür eine starke Unstetigkeit bei der eutektischen Konzentration behauptete); aber der genannte Wert einer gegenüber Wasser um 20% geringeren Wärmeleitfähigkeit für eine Lösung von der Dichte 1,38 g/cm³ (entsprechend etwa 39% $CaCl_2$) dürfte erheblich zu klein sein.

Literatur

[1] *B. Braune*, Diss. Univ. Leipzig 1937.

[2] *S. Erk* u. *A. Keller*, Physik. Z. *37*, 353 [1936].

[3] *G. Jäger*, Wiener Ber. *99* (2a), 245 [1890].

[4] *M. Jakob*, Handb. d. Physik XI, 119, Berlin 1926.

[5] *E. Meyer*, Z. ges Kälte-Ind. *47*, 129 [1940].

[6] *W. Rau*, Z. angew. Physik *1*, 211 [1948].

[7] *W. Meißner*, Kältetechnik *2*, 202 [1950].

[8] *L. Riedel*, Mitt. Kältetechn. Inst. u. d. Reichsforschungsanstalt f. Lebensmittelfrischhaltung a. d. T. H. Karlsruhe: Nr. 2, C. F. Müller-Verlag, Karlsruhe 1948. Auszug diese Ztschr. *21*, 355 [1949].

[9] *L. Riedel*, diese Ztschr. *21*, 340 [1949].

[10] *L. Riedel*, diese Ztschr. *22*, 54 [1950].

[11] *L. Riedel*, Kältetechnik *2*, 99 [1950], Auszug diese Ztschr. *22*, 465 [1950].

172

SONDERDRUCK aus der Zeitschrift

CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK

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

in Forttührung der Zeitschritt „Angewandte Chemie" Teil B

(trühei „Die Chemische Technik")

und der „Beihette Vertahrenstechnik zui VDI-Zeitschrift"

Jahrgang 1951 | *Nr. 3* | *Seiten 59-64*

Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße