Neue Wärmeleitfähigkeitsmessungen an organischen Flüssigkeiten

Von Doz. Dr. phil. L. RIEDEL

Mitteilung aus der Abteilung für physikalische Chemie der Bundesanstalt für Lebensmittelfrischhaltung Karlsruhe*)

Zur endgültigen Klärung der großen Widersprüche zwischen den Meßergebnissen verschiedener Autoren für die Wärmeleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten wurden neue Absolutmessungen mit einer Kugelapparatur durchgeführt, die innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 1% zu einer Bestätigung der vom Verfasser früher mit anderen Apparaturen gefundenen Werte führten. Neue Messungen zwischen —80 und +80 °C für eine größere Anzahl von Flüssigkeiten ermöglichen, zusammen mit zuverlässigen Literaturwerten, im Sinne des Theorems der übereinstimmenden Zustände eine übersichtliche Darstellung der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit nicht assoziierter Flüssigkeiten von der reduzierten Temperatur.

Rückblick

Als der Verfasser [10] im Jahre 1940 die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit einer Anzahl organischer Flüssigkeiten bei 20 °C mit einer Plattenapparatur bestimmte, ergaben sich überraschenderweise erhebliche systematische Abweichungen (meist zwischen 10 und 20%) gegenüber den bis dahin allgemein als besonders zuverlässig angesehenen Resultaten von *P. W. Bridgman* [3] aus dem Jahre 1923. Solche die Meßgenauigkeit weit übersteigende Unterschiede erschienen um so merkwürdiger, als Kontrollmessungen an Wasser in jedem Falle Werte lieferten, die mit den besten Literaturangaben gut übereinstimmten und Konvektion in der Flüssigkeitsschicht zur Deutung der höheren Werte von *Bridgman* von vornherein nicht in Frage kam. Zur Aufklärung dieser auch für die geringeren Genauigkeitsansprüche der Praxis schon bedeutsamen Diskrepanzen war daher eine gründliche Diskussion des jeweils angewandten Meßverfahrens notwendig, deren wesentliche Punkte im folgenden kurz zusammengestellt werden sollen, um dem Leser eine eigene Stellungnahme zu ermöglichen.

Bei unserer in Bild 1 schematisch dargestellten Plattenapparatur strömte die in der kupfernen Heizplatte *a* stationär elektrisch entwickelte Wärme zum größten Teil durch die etwa 1 mm dicke, den

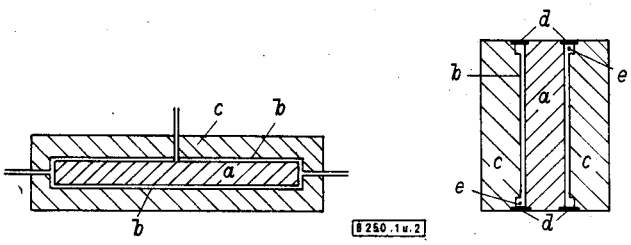

Bild 1 (links). Plattenapparatur des Verfassers [10].
a Heizplatte, *b* Flüssigkeitsschicht, *c* Kupfermantel.

Bild 2 (rechts). Zylinderapparatur von *P. W. Bridgman* [3].
a Heizzylinder, *b* Flüssigkeitsschicht, *c* Mantel, *d* verlötete Kreisringe, *e* Erweiterung des Flüssigkeitsspaltes.

Heizkörper allseitig umschließende Flüssigkeitsschicht *b* nach dem durch Kühlwasser auf konstanter Temperatur gehaltenen Kupfermantel *c*. Der „Verlust-Wärmestrom" durch die zur Fixierung der Heizplatte dienenden Glasplättchen und die Drähte bzw. Schutzröhrchen für die Heizwicklung und die Thermoelemente war dabei verhältnismäßig klein. Für den aus Heizwiderstand und -stromstärke leicht zu ermittelnden Gesamtwärmestrom W [kcal/h] wurde folgender Ansatz gemacht:

$$W = \lambda A \Delta T + \Sigma \lambda_i b_i \Delta T = (A\lambda + B)\Delta T \qquad (1).$$

Darin bezeichnet ΔT die thermoelektrisch gemessene Temperaturdifferenz zwischen Heizkörper und Kühlmantel (der Temperaturabfall im Kupfer brauchte nicht berücksichtigt zu werden, wie eine Abschätzung zeigte), λ die gesuchte Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit und A eine aus den geometrischen Abmessungen (Fläche und Dicke) der Flüssigkeitsschicht auch für unsere Anordnung nach *E. Schmidt* u. *W. Sellschopp* [14] exakt berechenbare Apparatkonstante. Die ebenfalls von der Art der eingefüllten Flüssigkeit unabhängige Größe $B = \Sigma \lambda_i b_i$ stellt den „Verlust-Wärmestrom" bei 1° Temperaturdifferenz dar und läßt sich aus den Werten für die Wärmeleitfähigkeit und den geometrischen Abmessungen der verschiedenen Anteile berechnen. Als wesentlich zuverlässiger zogen wir es jedoch damals vor, Luft und Kohlendioxyd mit unserer Apparatur zu untersuchen und aus den sicher bekannten λ-Werten dieser Gase das dabei verhältnismäßig stark hervortretende Wärmeverlustglied B zu bestimmen. Da andererseits die Messung an dem die Wärme besonders gut leitenden Wasser einen mit den besten Literaturangaben vorzüglich übereinstimmenden Wert lieferte, schienen die Koeffizienten A und B der den Zusammenhang zwischen der Meßgröße $W/\Delta T$ und der gesuchten Wärmeleitfähigkeit darstellenden „Eichgeraden" völlig gesichert zu sein. Wenn nun die Auswertung unserer Meßergebnisse an den organischen Flüssigkeiten auf Grund dieses Verfahrens völlig reproduzierbare Werte ergab, die um 10 bis 20% kleiner als die von *Bridgman* gefundenen waren, so bestand nur noch die Möglichkeit, daß in Gl. (1) ein wesentlicher Einfluß übersehen wurde, und daß die Eichkurve keine Gerade, sondern stark gekrümmt war. Eine Diskussion der hierfür in Frage kommenden Effekte zeigte jedoch, daß man damit vielleicht Abweichungen von 1 bis 2%, keineswegs aber solche von 10 bis 20% erklären konnte. Völlig sichergestellt schien aber die Geradlinigkeit unserer Eichkurve durch die Untersuchung von Wasserstoffgas, die ebenfalls ein innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem besten Literaturwert übereinstimmendes Resultat lieferte, womit unsere Eichgerade durch drei Punkte belegt war und ein weiterer Zweifel an der Zuverlässigkeit unseres Verfahrens nicht mehr möglich schien. Damit blieb nur der Ausweg, die Ursache der Diskrepanzen bei *Bridgman* zu suchen.

Bei der in Bild 2 dargestellten Apparatur von *Bridgman* erfüllte die Flüssigkeit *b* als Hohlzylinder den etwa 0,4 mm weiten Raum zwischen dem Heizzylinder *a* (Durchmesser 9,5 mm; Höhe 32,8 mm) und dem diesen konzentrisch umgebenden, ebenso langen Mantel *c*. Nach oben und unten wurde der Zwischenraum durch zwei mit *b* und *c* verlötete Kreisringe *d* aus 0,05 mm starkem Neusilberblech begrenzt, durch die natürlich ein Teil der im Heizzylinder erzeugten Wärme nach außen strömte. Diese Erhöhung des Wärmestromes wurde nach *Bridgman* durch eine Erweiterung *e* des Flüssigkeitsspaltes an den beiden Zylinderstirnflächen, vgl. Bild 2, (d. h. Herabsetzung des Wärmestromes durch die Flüssigkeit) kompensiert. Dieses Verfahren ist nun keineswegs exakt, denn der Wärmestrom (stets bei 1° Temperaturdifferenz) durch die Neusilberringe ist von der Art der eingefüllten Flüssigkeit unabhängig (er würde in den Koeffizienten B der Gl. (1) eingehen), während die Spalterweiterung den Wärmestrom natürlich stets proportional der Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit herabsetzt (sie beeinflußt den Koeffizienten A). Nach *Bridgman* wurden die Abmessungen der Erweiterung so gewählt, daß die Kompensation für eine Flüssigkeit von mittlerer Wärmeleitfähigkeit eintrat. Wenn es sich dabei um eine kleine Korrektion gehandelt hätte, so könnte man trotzdem, wie dies bei der Auswertung der *Bridgman*schen Versuchsergebnisse offenbar geschehen ist, annehmen, daß der Einfluß der Neusilberringe damit für alle untersuchten Flüssigkeiten in genügender Annäherung ausgeglichen wurde und daher nicht weiter berücksichtigt zu werden brauchte. Tatsächlich ist aber dieser Effekt so groß, daß eine solche summarische Behandlung zu erheblichen Fehlern führen mußte. Die (doppelte) Dicke der Neusilberringe ist zwar 330 mal kleiner als die Höhe des Flüssigkeitszylinders, aber die Wärmeleitfähigkeit des Neusilbers ist etwa 42 mal größer als die des Wassers, so daß bei Füllung mit Wasser ohne Spalterweiterung der Anteil der Wärmeströmung durch die Neusilberringe rd. 12% beträgt, für eine Flüssigkeit von der „mittleren Wärmeleitfähigkeit" $\lambda = 0{,}3$ kcal/m h °C entsprechend etwa 21%. Nimmt man an, daß der Flüssigkeitsspalt auf das Dreifache erweitert wurde, so verringert sich allerdings mit dem Temperaturgefälle auch der Wärmestrom im Neusilber auf ein Drittel, d. h. in diesem Falle auf einen Anteil von etwa 7% am gesamten Wärmestrom. Die Abmessungen der Spalterweiterung wurden nun nach *Bridgman* so gewählt, daß der Wärmestrom durch die Flüssigkeit gerade um diesen Bruchteil von 7% verkleinert wurde, so daß man in der Tat für eine Flüssigkeit von der mittleren Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0{,}3$ kcal/m h °C den Effekt nicht zu berücksichtigen brauchte. Für eine schlecht leitende organische Flüssigkeit mit beispielsweise $\lambda = 0{,}1$ kcal/m h °C beträgt der Anteil des Wärmestromes durch die Neusilberringe offenbar $3 \cdot 7 = 21$%, wovon durch die Spalterweiterung aber wiederum nur 7% kompensiert werden, so daß der Wärmefluß (und damit die scheinbare Wärmeleitfähigkeit) noch um 14% zu hoch gefunden werden. Das ist aber gerade die Größenordnung der Abweichungen der *Bridgman*schen Werte von den unseren. Für Wasser mit $\lambda = 0{,}52$ kcal/m h °C fließt dagegen nur etwa 4% der Wärme durch die Neusilberringe, so daß dieser Anteil mit 7% überkompensiert und

*) Vorgetragen auf der 21. Tagung des VDI-Ausschusses für Wärmeforschung am 17. Oktober 1950 in Konstanz. Für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchung sind wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet.

die Wärmeleitfähigkeit des Wassers scheinbar um 3% kleiner gefunden wird. Tatsächlich dürfte der von *Bridgman* für Wasser von 30 °C angegebene Wert um rd. 2% zu klein sein. Mögen die hier für die „mittlere Wärmeleitfähigkeit" und die Spalterweiterung angenommenen Werte auch nicht ganz stimmen (*Bridgman* selbst macht darüber leider keine näheren Angaben), so glauben wir, mit dieser Betrachtung doch gezeigt zu haben, daß es möglich ist, die Unstimmigkeiten zwischen den Meßergebnissen auf diese Weise zwanglos zu erklären.

Diese Folgerungen wurden schon damals, bei der Veröffentlichung unserer ersten Ergebnisse [10] gezogen. Wir hielten es für richtig, an dieser Stelle noch einmal etwas ausführlicher darauf einzugehen, weil jene Arbeit kaum bekannt geworden zu sein scheint, und weil die Klärung dieser Frage eine wesentliche Voraussetzung für eine fruchtbare Weiterarbeit auf diesem Gebiet sein dürfte. In neuen experimentellen Arbeiten greift man häufig zu Eich- oder Kontrollzwecken auf zuverlässig erscheinende ältere Werte zurück, wodurch derartige Unklarheiten immer weiter geschleppt werden; und theoretische Diskussionen dürften wertlos sein, solange das zugrunde liegende Zahlenmaterial mit solchen Unsicherheiten behaftet ist. So sind nicht nur die *Bridgman*schen Messungen (darunter insbesondere leider auch die Ergebnisse bei hohen Drucken) unsicher, sondern auch die mit derselben Apparatur nach dem gleichen Verfahren gewonnenen umfangreichen Resultate von *J. F. D. Smith* [16, 17, 18] und *M. Daniloff* [4]. Schließlich haben sich neuerdings auch *W. H. Markwood* und *A. F. Benning* [9] bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verschiedener als Kältemittel gebräuchlicher Fluorchlorverbindungen ausdrücklich auf *Bridgman*s Werte bezogen mit dem Ergebnis, daß auch diese Resultate um rd. 20% höher sind als die vom Verfasser [10] für dieselben Flüssigkeiten gefundenen Werte. Ferner dürfte die allgemeine Ablehnung der umfangreichen Ergebnisse von *H. F. Weber* [19] aus dem Jahre 1885 vermutlich ebenfalls auf die *Bridgman*sche Arbeit zurückzuführen sein. In Wahrheit dürften die *Weber*schen Werte (abgesehen von gewissen Streuungen, die wahrscheinlich durch Verunreinigungen der Substanzen bedingt sind) nur um etwa 3% zu niedrig sein. Die Angaben von *R. Goldschmidt* [5] wurden dagegen mehrfach als Bestätigung der *Bridgman*schen Resultate angesehen. Tatsächlich hat *Goldschmidt* relativ gemessen und sich bei seinen Ergebnissen auf einen Wert von *Ch. H. Lees* [8] für Äthylalkohol bezogen, der zufällig mit dem von *Bridgman* hierfür gefundenen nahezu übereinstimmt. Bezieht man die relativen Meßergebnisse von *Goldschmidt* dagegen auf Wasser oder Glycerin, so ergeben sich für die organischen Flüssigkeiten Werte, die vielfach noch kleiner sind als die des Verfassers.

Eine von uns später für Serienmessungen entwickelte Zylinderapparatur [11] lieferte nur Relativwerte und besaß eine leicht gekrümmte Eichkurve, die auf Grund der bekannten λ-Werte für Luft und Wasser und unseren mit der Plattenapparatur für organische Flüssigkeiten gefundenen Ergebnissen festgelegt wurde, so daß die nach beiden Verfahren ermittelten Werte durchaus vergleichbar waren. Die mit der Zylinderapparatur erhaltenen Resultate für Wasserstoffgas, Anilin, Glycerin und Äthylenglykol stimmten sehr gut mit den zuverlässigsten Literaturwerten überein, was wiederum dafür spricht, daß unsere Ergebnisse frei von systematischen Fehlern sind. Daß einzelne der von uns angegebenen Werte (insbesondere durch Verunreinigungen der zur Messung verwendeten Flüssigkeiten) fehlerhaft sind, ist natürlich möglich.

Wenn wir auch glauben, daß bereits aus den genannten Gründen die *Bridgman*schen Werte angezweifelt werden müssen, so hielten wir es doch angesichts der grundlegenden Bedeutung dieser Frage für richtig, durch neue, völlig unabhängige Absolutmessungen einen weiteren wesentlichen Beitrag zur Entscheidung zu liefern, worüber im folgenden Abschnitt berichtet sei.

Neue Absolutmessungen bei 20 °C

Versuchsapparatur

Unsere guten Erfahrungen mit dem von *E. Schmidt* und *W. Sellschopp* [14] eingeführten Meßverfahren des von der Flüssigkeitsschicht allseitig umschlossenen Heizkörpers legten den Bau einer Kugelapparatur nahe, für die sich der Wärmefluß bekanntlich streng berechnen läßt. Bild 3 zeigt schematisch den Aufbau: die massive Kupferkugel *a* (Durchmesser 28 mm) enthält im Zentrum die Heizwicklung *b* und in einer etwa 2 mm

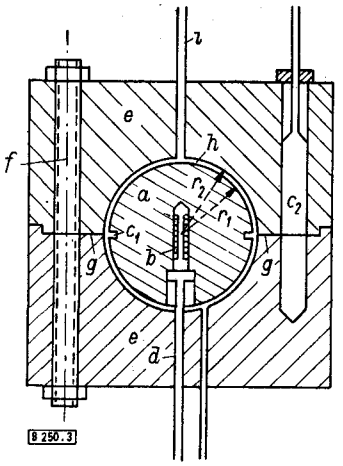

Bild 3. Neue Kugelapparatur.

a Kupferkugel, *b* Heizwicklung, c_1, c_2 Pt-Widerstandsthermometer, *d* Neusilber-Kapillare, *e* massiver Kupfermantel, *f* 4 Verbindungsschrauben, *g* Zinnfolie, *h* Flüssigkeitsraum, *i* Einfüllkapillare.

tiefen Nut auf dem Umfange das Platin-Widerstandsthermometer c_1, nach außen abgedeckt durch einen eingelöteten und nachträglich geglätteten Kupfer-Blechstreifen. Die Heizkugel wird getragen durch die Neusilber-Kapillare *d*, die die Zuleitungen aufnimmt und in dem massiven Kupfermantel *e* eingelötet ist. Dieser besteht aus zwei Teilen, die durch vier starke Schrauben *f* aufeinandergepreßt werden. Mittels einer dazwischengelegten 0,02 mm dicken Zinnfolie *g* gelang es, den Flüssigkeitsraum *h* mit den Einfüllkapillaren *i* hochvakuumdicht abzuschließen, so daß Schwierigkeiten beim Einfüllen der Flüssigkeiten (hängenbleibende Luftblasen und dgl.) mit Sicherheit vermieden werden konnten. Der Kühlmantel *e* trägt ebenfalls ein Platin-Widerstandsthermometer c_2, sowie eine (in Bild 3 nicht eingezeichnete) Heizwicklung. Die bei der Messung von innen kommende Wärme wird an ein, den ganzen Apparat einhüllendes Blechgefäß weitergegeben, das je nach der Meßtemperatur durch Eis oder flüssige Luft gekühlt wird. Durch Regelung der Heizstromstärke läßt sich die Temperatur des Kühlmantels genau konstant halten. Auf die Darstellung rein meßtechnischer Feinheiten, die z. T. schon früher angewandt und geschildert wurden [11], sei hier verzichtet.

Versuchsdurchführung und Vergleichsmessungen

Für Absolutmessungen war eine möglichst symmetrische Lage der Heizkugel im Mantel und die genaue Kenntnis der Radien r_1 und r_2 (Bild 3) erforderlich. Der mittlere Durchmesser $2r_1$ der Kugel *a* ergab sich mit Hilfe eines Schraubenmikrometers zu 27,95 mm. Zur Bestimmung von r_2 wurde in den oben verschlossenen und hochevakuierten Flüssigkeitsraum *h* luftfreies Wasser eingesogen, dessen Menge, gemittelt in mehreren Versuchen, das Volumen der Flüssigkeitskugelschale und (bei bekanntem r_1) die mittlere Dicke der Flüssigkeitsschicht zu: $r_2 - r_1 = 1{,}005$ mm lieferte, in guter Übereinstimmung mit den ursprünglich geforderten Maßen von 14 und 15 mm für r_1 bzw. r_2. Während die Kugel in horizontaler Richtung leicht durch mikroskopische Ausmessung zentriert und durch kurze Glasstäbchen fixiert werden konnte, ließ sich die richtige Lage in vertikaler Richtung vor dem Zusammenbau des Kühlmantels durch Füllung der unteren Hälfte des Flüssigkeitsraumes mit Wasser genügend genau kontrollieren.

Die Größe A in Gl. (1), die für den kugelsymmetrischen Wärmestrom die Form: $A = 4\pi r_1 r_2/(r_2 - r_1)$ annimmt, war somit bekannt. Das hier etwas stärker als bei unserer Plattenapparatur hervortretende Verlustglied B der Gl. (1) wurde wiederum auf Grund mehrerer Messungen an trockener Luft bestimmt, für deren Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C der Wert von 0,022 kcal/m h °C als bekannt angenommen wurde. Sein Anteil am Gesamtwärmestrom betrug für Luft rd. 10%, für das über 20 mal besser leitende Wasser entsprechend weniger als 0,5%, war also relativ klein. Insgesamt glauben wir für die Ergebnisse bei 20 °C eine Genauigkeit von etwa ± 1% beanspruchen zu dürfen.

Tabelle 1. Mit verschiedenen Apparaturen gewonnene Meßergebnisse

für die Wärmeleitfähigkeit [kcal/m h °C] einiger Flüssigkeiten bei 20 °C.

Flüssigkeit	Platten-App.	Zylinder-App.	Kugel-App.
Wasser	0,516	(0,515)	0,512
Aceton	0,138	0,139	0,137
n-Butylalkohol	0,132	0,132	0,131
Benzol	0,127	0,127	0,125
Toluol	0,116	0,117	0,116
Tetrachlorkohlenstoff	0,089	0,089	0,088

In Tabelle 1 sind die vom Verfasser nach den drei verschiedenen Verfahren gewonnenen Ergebnisse für einige Flüssigkeiten zusammengestellt. Der Vergleich der völlig unabhängigen Absolutmessungen mit der Platten- und der Kugelapparatur zeigt, daß die in beiden Fällen abgeschätzte Meßgenauigkeit von etwa $\pm$ 1% tatsächlich erreicht wurde. Damit dürfte unsere, durch die Darlegungen des vorigen Abschnitts schon sehr wahrscheinlich gemachte Vermutung, daß die *Bridgman*schen Messungen mit einem beträchtlichen systematischen Fehler behaftet sind, zur Gewißheit erhärtet worden sein.

Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten

Während unsere ursprünglichen Messungen auf eine Temperatur von 20 °C beschränkt blieben, wurden in späteren Arbeiten [12, 13] mit der Zylinderapparatur einige technisch wichtige Flüssigkeiten auch bei anderen Temperaturen im Bereich zwischen —40° und +80 °C untersucht. Man kann nämlich den Faktor A der Gl. (1), der nur die geometrischen Abmessungen des Systems enthält, als praktisch temperaturunabhängig ansehen und das konstante Wärmeverlustglied B stets durch Eichmessungen mit Luft bestimmen, deren Wärmeleitfähigkeit mit einer für diesen Zweck ausreichenden Genauigkeit über den ganzen hier interessierenden Temperaturbereich bekannt ist. Wegen der Gekrümmtheit der (noch ein quadratisches Glied enthaltenden) Eichkurve für die Zylinderapparatur war allerdings noch die zusätzliche Annahme notwendig, daß der Koeffizient des quadratischen Gliedes ebenfalls von der Temperatur nicht abhängt, was wegen der Kleinheit dieses Gliedes kaum zu größeren Fehlern Anlaß geben konnte. Eine wertvolle Bestätigung dieser Annahme ergab sich daraus, daß sich damit für Wasser bis zu 80 °C Werte ergaben, die mit denen von *Schmidt* und *Sellschopp* [14] aufs beste übereinstimmten. Für unsere neue Kugelapparatur mit der linearen Eichkurve [Gl. (1)] ist eine solche zusätzliche Annahme nicht erforderlich, weshalb es wünschenswert schien, auch einige organische Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen nach beiden Verfahren zu messen und damit unser Eichverfahren für die bequemere Zylinderapparatur im ganzen Meßbereich sicher zu begründen. Tab. 2 zeigt das durchaus befriedigende Ergebnis dieses Vergleichs. Die Resultate stimmen wiederum innerhalb der Meßgenauigkeit überein, so daß wir keine Veranlassung haben, unsere früher veröffentlichten Werte zu korrigieren.

Tabelle 2. Vergleich der mit verschiedenen Apparaturen gewonnenen Meßergebnisse

für die Wärmeleitfähigkeit [kcal/m h °C] einiger Flüssigkeiten bei +80° und —80 °C.

Flüssigkeit	Temp. °C	Zylinder-App.	Platten-App.
Wasser	80	0,576	0,571
n-Butylalkohol	80	0,123	0,121
Brombenzol	80	0,087	0 086
Toluol	80	0,102	0 101
Toluol	—80	0,137	0,137

Zur Festlegung und Kontrolle der Eichkurve eines Relativverfahrens erscheint es wünschenswert, Messungen an möglichst drei Stoffen mit sicher bekannter Wärmeleitfähigkeit durchzuführen. Wir möchten für solche Zwecke neben Wasser und Luft noch Toluol vorschlagen, das im Handel sehr rein erhältlich und nicht hygroskopisch ist und neben einem verhältnismäßig hohen Siedepunkt (111 °C) einen sehr tiefen Schmelzpunkt (—95 °C) besitzt. Es wäre wünschenswert, wenn durch neue zuverlässige Messungen von anderer Seite die von uns gefundenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit des Toluols bei verschiedenen Temperaturen nachgeprüft würden, so daß man schließlich einmal zu (möglichst international anerkannten) Normwerten käme, mit deren Hilfe allmählich ein wenig Ordnung in das Durcheinander der Meßergebnisse auf diesem Gebiete gebracht werden könnte.

Im Anschluß an die oben angeführten Vergleichsmessungen mit der Zylinderapparatur wurde eine Anzahl weiterer Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die eingeklammerten Werte bei 20° und 50 °C entstammen früheren Messungen und wurden bereits veröffentlicht. Die in Tab. 2 genannten Werte wurden aus Vollständigkeitsgründen noch einmal angeführt.

Tabelle 3. Meßergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit [kcal/m h °C] organischer Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen

Flüssigkeit	—80 °C	—60 °C	—40 °C	—20 °C	+20 °C	+50 °C	+80 °C
Benzol	—	—	—	—	(0,127)	0,118	—
Toluol	0,137	—	—	—	(0,116)	—	0,102
Äthylbenzol	0,131	—	—	—	(0,114)		0,101
Xylol	—	—	—	0,123	(0,115)		0,104
Mesitylen	—	—	0,126	—	(0,117)		0,105
Tetrachlorkohlenstoff	—	—	—	0,099	(0,089)	(0,084)	—
Äthylenchlorid	—	—	—	0,125	(0,116)	—	0,103
Trichloräthylen	—	0,117	—	—	(0,100)	—	—
Chlorbenzol	—	—	0,121	—	(0,111)	—	0,100
Brombenzol	—	—	—	0,103	(0,096)	—	0,087
Jodbenzol	—	—	—	0,092	(0,087)	—	0,081
n-Butylalkohol	—	0,144	—	—	(0,133)	—	0,123
m-Kresol	—	—	—	—	(0,129)	—	0,125
Diäthyläther	0,148	—	—	—	(0,112)	—	—
Phenetol	—	—	—	0,129	(0,122)	—	0,111
Aceton	0,171	—	—	—	(0,139)	(0,129)	—
Triäthylamin	0,126	—	—	—	(0,104)	0,096	—
Dimethylanilin	—	—	—	—	(0,123)	—	0,114

Um eine Übersicht über das Verhalten einer beliebigen thermischen Größe bei verschiedenen Stoffen zu gewinnen, ist es zweckmäßig, den Vergleich nicht bei gleichen Temperaturen, sondern im Sinne des Theorems der übereinstimmenden Zustände bei gleichen reduzierten Temperaturen $\vartheta = T/T_k$ (T_k kritische Temperatur) durchzuführen.

Demnach sollte die auf den kritischen Zustand bezogene Wärmeleitfähigkeit λ/λ_k längs der Sättigungskurve (bzw. bei gleichen reduzierten Drucken) eine universelle Funktion von ϑ sein. Da jedoch (abgesehen von dem Bereich in der Nähe des kritischen Punktes) die Flüssigkeitseigenschaften nur sehr wenig vom Druck abhängen, braucht hier der Einfluß des Druckes nicht berücksichtigt zu werden. Obwohl λ_k im allgemeinen unbekannt ist, erschien es durchaus sinnvoll, die in Tab. 3 zusammengestellten λ-Werte als Funktion der entsprechenden reduzierten Temperaturen aufzutragen, denn nach dem Theorem sollten sich die Meßergebnisse zu einer einheitlichen Kurvenschar ordnen, die aus einer Grundkurve durch Multiplikation mit dem für jede Flüssigkeit charakteristischen Wert von λ_k entsteht. Bild 4 zeigt, daß dies in der Tat für normale (nicht assoziierte) Flüssigkeiten weitgehend der Fall ist. Außer den Werten des Verfassers, die nur einen beschränkten Bereich des Diagramms bedecken, wurden auch die Ergebnisse einiger anderer Autoren in Bild 4 dargestellt. Die von *Markwood* und *Benning* [9] angegebenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit der Fluorchlorderivate des Methans und Äthans dürften zwar absolut genommen nach dem im vorigen Abschnitt Gesagten erheblich zu groß sein. Soweit es sich dabei um einen temperaturunabhängigen Faktor handelt, wird hierdurch offenbar nur der Kurvenparameter λ_k beeinflußt. Hinsichtlich des Temperaturverlaufs sollten sich die Kurven aber trotzdem der universellen Schar einfügen, was, wie Bild 4 zeigt, tatsächlich weitgehend erfüllt ist. Von besonderem Interesse für unsere Frage sind die Ergebnisse von *Borowik* und Mitarb. [2] an vier verflüssigten Gasen, die sich z. T. über einen sehr großen

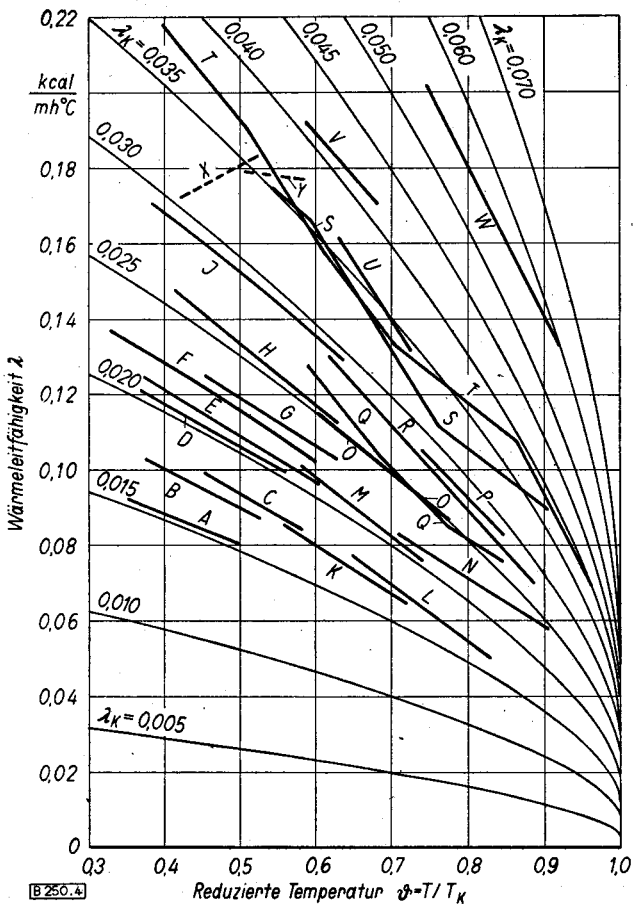

Bild 4. Wärmeleitfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten und verflüssigter Gase in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur.

Nach Messungen des Verfassers: *A* Jodbenzol, *B* Brombenzol, *C* Tetrachlorkohlenstoff, *D* Chlorbenzol, *E* Triäthylamin, *F* Toluol; *G* 1,2-Dichloräthan, *H* Diäthyläther, *J* Aceton;

nach *Markwood* und *Benning* [7]: *K* 1, 1, 2 - Trifluor - 1, 2, 2 - trichloräthan, *L* 1, 1, 2, 2 - Tetrafluor - 1, 2 - dichloräthan, *M* Fluortrichlormethan, *N* Difluordichlormethan, *O* Fluordichlormethan, *P* Difluorchlormethan;

nach *Borowik, Matjewew* und *Panina* [2]: *Q* Kohlenmonoxyd, *R* Stickstoff, *S* Methan, *T* Äthylen;

nach *Kardos* [7] *U* Methylchlorid, *V* Schwefeldioxyd;

nach *Sellschopp* [15]: *W* Ammoniak (eingetragen wurde $\lambda/2$);

nach *Hammann* [6]: *X* Sauerstoff, *Y* Stickstoff.

Bereich der reduzierten Temperatur erstrecken. Da die Meßpunkte etwas streuen, ergeben sich in Bild 4 geknickte Linienzüge (*Q,R,S,T*), die insgesamt aber gut in eine einheitliche Kurvenschar passen. Dies gilt dagegen nicht für die Ergebnisse von *Hammann* [6] an flüssigem Sauerstoff (*X*) und Stickstoff (*Y*). Der Vergleich mit der Stickstoff-Kurve (*R*) von *Borowik* zeigt so erhebliche Abweichungen, daß damit wohl auch ein Zweifel an der Zuverlässigkeit des von *Hammann* für Sauerstoff gefundenen positiven Temperaturkoeffizienten begründet erscheint. Schließlich wurden auch die Meßergebnisse von *Kardos* [7] an Methylchlorid (*U*) und Schwefeldioxyd (*V*) und von *Sellschopp* [15] an Ammoniak (*W*) in Bild 4 eingetragen, wobei für NH_3 die Wärmeleitfähigkeit halbiert wurde, was für unsere Frage belanglos ist.

Überblickt man die Gesamtheit der in Bild 4 dargestellten Meßergebnisse, so zeigt sich, daß sich die Temperaturkurven in der Tat, wie es das Theorem der übereinstimmenden Zustände erwarten läßt, zu einer einheitlichen Schar zusammenfassen lassen. Man kann nun versuchen, einen analytischen Ausdruck zu finden, der sämtliche Meßergebnisse möglichst gut darstellt. Der Verfasser möchte hierfür einstweilen folgende Formel vorschlagen:

$$\lambda = \lambda_k \, [1 + 6{,}7 \, (1 - \vartheta)^{2/3}]. \qquad (2)$$

Damit wurde die in Bild 4 eingetragene Kurvenschar (für runde Werte des Parameters λ_k) berechnet, in die sich die Meßergebnisse befriedigend einfügen. Ob Gl. (2) bis in unmittelbare Nähe des kritischen Punktes brauchbar ist, kann erst durch neue, genaue Messungen in diesem Gebiet entschieden werden.

Die den ganzen Temperaturbereich bis zum kritischen Punkt umfassenden Meßergebnisse von *Abas-Zade* [1] an Benzol, Toluol und m-Xylol fügen sich in unsere Darstellung nur schlecht ein. Da sich aber die von *Abas-Zade* bestimmten Kurven für Benzol und Toluol deutlich schneiden, wobei für Toluol bei 20 °C ein wesentlich höherer λ-Wert gefunden wurde als für Benzol (während nach unseren Messungen die Wärmeleitfähigkeit des Benzols um rd. 8% größer sein sollte), erscheinen Zweifel an der Zuverlässigkeit der Ergebnisse von *Abas-Zade* berechtigt, weshalb sie hier nicht berücksichtigt wurden.

Jedenfalls dürfte unsere Gleichung zur Abschätzung des Temperaturverlaufs der Wärmeleitfähigkeit normaler Flüssigkeiten bis zu reduzierten Temperaturen von etwa 0,9 brauchbar sein. Sicher nicht anwendbar ist sie allerdings für assoziierte Flüssigkeiten, von denen die Alkohole einen flacheren Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zeigen, während der Temperaturkoeffizient für Glycerin und Propylenglykol zwischen 0° und 100 °C praktisch null und für Äthylenglykol, ähnlich wie für Wasser, sogar positiv ist.

Selbstverständlich muß es das Endziel solcher Betrachtungen sein, nicht nur den Temperaturverlauf, sondern auch die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit auf Grund anderer Eigenschaften vorauszusagen. Diese Aufgabe wird jedoch, wie der Verfasser [11] nachweisen konnte, dadurch sehr erschwert, daß nicht der ganze Energieinhalt der Molekeln an der Wärmeleitung beteiligt ist, aber auch nicht nur die äußeren Freiheitsgrade, sondern daß auch die „innere Rotation" des Kohlenstoff-Gerüsts eine wesentliche Rolle spielt. Dieses eigentümliche Verhalten kommt ganz unmittelbar darin zum Ausdruck, daß z. B. die Wärmeleitfähigkeit des Trimethylbutans bei 20 °C um rd. 20% kleiner ist als die des n-Heptans, obwohl die anderen Eigenschaften solcher Isomere nur viel geringere Unterschiede zeigen. Wenn man beachtet, daß die lange Kette des n-Heptans drei Freiheitsgrade der inneren Rotation mehr hat als das dreifach verzweigte Trimethylbutan, so kann man die starke Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit durch die Kettenverzweigung sogar quantitativ richtig abschätzen [11]. Bei komplizierteren Molekeln läßt sich jedoch einstweilen nicht klar angeben, welche Freiheitsgrade der inneren Energie berücksichtigt werden müssen, so daß eine Absolutabschätzung der Wärmeleitfähigkeit aus diesem Grunde im allgemeinen nur sehr unsichere Werte liefern kann. Vielleicht wird man eher umgekehrt in Zukunft aus genauen Wärmeleitfähigkeitsmessungen auf das Verhalten der Molekeln im flüssigen Zustand schließen können. Wenn wir daher einstweilen von einer endgültigen Lösung des Problems noch weit entfernt sind, so glauben wir doch, durch unsere neuen Messungen und Überlegungen erstmalig eine gewisse Ordnung in dieses sowohl experimentell wie theoretisch bisher stark vernachlässigte Gebiet gebracht zu haben.

Eingeg. 27. März 1951 [B 250]

Literatur

[1] *A. K. Abas-Zade:* Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. *68*, 665 [1949].

[2] *E. Borovik, A. Matveev* u. *E. Panina:* J. techn. Physics (U.S.S.R.) *10*, 988 [1940].

[3] *P. W. Bridgman:* Proc. Amer. Acad. Arts Sci. *59*, 141 [1923].

[4] *M. Daniloff:* J. Amer. Chem. Soc. *54*, 1328 [1932].

[5] *R. Goldschmidt:* Physik. Z. *12*, 417 [1911].

[6] *G. Hammann:* Ann. Physik (5) *32*, 593 [1938].

[7] *A. Kardos:* Z. ges. Kälte-Ind. *41*, 1 u. 29 [1934].

[8] *Ch. H. Lees:* Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) *191*, 399 [1898].

[9] *W. H. Markwood* u. *A. F. Benning:* Refrigerat. Engng. *45*, 95 [1943].

[10] *L. Riedel:* Forsch. Ing.-Wes. *11*, 340 [1940].

[11] *L. Riedel:* Mitt. Kältetechn. Inst. u. d. Reichsforschungsanstalt f. Lebensmittelfrischhaltung Karlsruhe Nr. 2, C. F. Müller-Verlag, Karlsruhe 1948.

[12] *L. Riedel:* diese Ztschr. *21*, 340 [1949]; *22*, 54 u. 107 [1950].

[13] *L. Riedel:* Kältetechnik *2*, 99 [1950].

[14] *E. Schmidt* u. *W. Sellschopp:* Forsch. Ing.-Wes. *3*, 277 [1932].

[15] *W. Sellschopp:* Z. Ver. dtsch. Ing. *79*, 69 [1935].

[16] *J. F. D. Smith:* Ind. Engng. Chem. *22*, 1246 [1930].

[17] *J. F. D. Smith:* Mech. Engng. *56*, 307 [1934].

[18] *J. F. D. Smith:* Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. *58*, 719 [1936].

[19] *H. F. Weber:* Berliner Ber. *1885*, S. 809.

SONDERDRUCK aus

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 1951 | *Nr. 13* | *Seite 321-324*

Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße

175