

Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme von Flüssigkeiten.

Von Prof. H. A. Stuart, T. H. Dresden.

Einleitung: Die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärme gehören zu denjenigen makroskopischen physikalischen Konstanten, aus denen wir unter geeigneten Umständen Schlüsse auf den Ordnungszustand der Moleküle in reinen Flüssigkeiten und Mischungen ziehen können. Außerdem sind beide Größen für die Temperaturverhältnisse in geschmierten Lagern und damit z. B. auch für die Festigkeit des Ölfilms von Bedeutung. Leider sind in der mir zugänglichen Literatur bisher so gut wie keine Messungen der spezifischen Wärme oder der Wärmeleitfähigkeit im Hinblick auf Fragen der Schmierung ausgeführt und diskutiert worden. Wir stehen daher völlig am Anfang.

Diskussion des Beobachtungsmaterials: Das Material über den Zusammenhang mit der molekularen Struktur und dem Ordnungszustand in Flüssigkeiten ist bei der spezifischen Wärme gleich Null, bei der Wärmeleitfähigkeit sehr dürftig. Ebenso stehen uns über die Temperatur- und Druckabhängigkeit nur ganz wenige orientierende Beobachtungen zur Verfügung. Wir beschränken uns daher im folgenden fast ganz auf die Wärmeleitfähigkeit und betrachten zuerst den Zusammenhang mit der Struktur der Moleküle.¹⁾

In der Paraffinreihe, Pentan bis Oktan, nimmt die Wärmeleitfähigkeit etwas zu, aber viel weniger als die innere Reibung. Dabei scheinen die Werte bei gerad- und ungeradzähligen Ketten zu alternieren. Bei den Alkoholen findet sich ein flaches Minimum beim Hexylalkohol. Von da ab steigen die Werte mit der Kettenlänge an, aber wieder viel langsamer als die innere Reibung. Entsprechendes findet man bei den Fettsäuren.

Gelegentlich findet man, wie bei den Alkoholhalogeniden auch eine Abnahme mit der Kettenlänge. Da wir jedoch über den Verlauf bei höheren Gliedern nichts wissen,

1) Literatur z. B. bei Kardes, ZS. Techn. Phys., 15, 79, 1934

ist der gelegentlich gezogene Schluß, die Wärmeleitfähigkeit würde allgemein mit dem Molekulargewicht abnehmen, völlig unzulässig. Wir können nur sagen, daß offenbar die verschiedenen Möglichkeiten der Assoziation (Übermolekülbildung nach Wolf ²⁾) sich in verschiedener Weise auf die Wärmeleitfähigkeit auswirken. Diese Eigentümlichkeiten der einzelnen Reihen werden natürlich mit wachsender Kettenlänge immer mehr verschwinden.

Mit der Temperatur nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab und zwar im großen Durchschnitt um 1 bis 1,5% pro Grad: die Temperaturabhängigkeit verläuft also ähnlich wie bei der inneren Reibung.

Die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärme ist gelegentlich von Bridgeman ³⁾ untersucht worden. Bei einer Reihe von Substanzen, wie Alkoholen, Aether, Pentan, findet man in beiden Fällen ungefähr eine Verdoppelung bei Erhöhung des Druckes auf 12 000 at. Bei der inneren Reibung sind die Änderungen nach Beobachtungen von Suge ⁴⁾ erheblich größer. So steigt die innere Reibung von Mineralölen bei Drucken zwischen 500 - 1500 at auf das 40fache, bei vegetabilen und tierischen Ölen bei 2000 at auf das 10- bis 20fache des Wertes bei gewöhnlichem Druck.

Über die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von äusseren, d.h. elektrischen, magnetischen oder Strömungsfeldern liegt kein experimentell ausreichend gesichertes Material vor, das eine Diskussion der hier interessierenden Fragen gestatten würde.

Über den Mechanismus des Wärmetransportes in Flüssigkeiten wissen wir nur sehr wenig. In verdünnten Gasen verlaufen Energie- und Impulstransport völlig analog, sodaß hier Wärmeleitfähigkeit und innere Reibung η einander proportional sind und sie die einfache Beziehung $\lambda = c_v \eta$ haben. (c_v spezifische Wärme pro Gramm). Wie weit und ob überhaupt in Flüssigkeiten eine solche Analogie besteht, ist noch unentschieden. So erhöht z.B. ein geringer Zusatz von Gelatine die innere Reibung ganz außerordentlich, während der

2) Vgl. Wolf, Dunken u. Merkel, ZS. Phys. Chem. B 46, 287, 1940

3) Bridgeman, Proc. phys. Soc. 41, 341, 1929, Proc. Am. Acad. 59, 141

4) Suge, Scient. Papers. Inst. Phys. u. Chem. Res. Tokio, 34, 1934, 1244

Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit unmerklich bleibt. Man wird auch hier weiter kommen, wenn man die Verhältnisse in der Flüssigkeit nicht nur mit denen eines verdünnten Gases, sondern auch mit denen im festen Körper vergleicht. Das würde bedeuten, daß man an die Debyesche Theorie der Wärmeleitung⁵⁾ anknüpfen und weiterhin versuchen muß, diese in stärkerem Maße molekular zu interpretieren, als das bisher der Fall gewesen ist. In diesem Zusammenhange wären natürlich Messungen der Wärmeleitfähigkeit im Übergangsgebiet flüssig-gasförmig, d.h. bei hochverdichteten Gasen und Flüssigkeiten unterhalb der kritischen Temperatur von besonderer Wichtigkeit.

Aufgaben: Diese wenigen Hinweise zeigen, daß die systematische molekularphysikalische Forschung auf dem Gebiet der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärme noch ganz am Anfang steht. Unsere Forschungsmöglichkeiten sind äußerst beschränkt, das Ausland uns auch hier vielfach voraus. Wir können daher aus der Vielzahl der offenen Probleme nur die wichtigsten herausgreifen und bearbeiten. Ich stelle daher einige zur Diskussion und bitte um weitere Anregungen.

Wir haben in Dresden vor einem halben Jahr angefangen, Apparaturen für Präzisionsmessungen der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärme in Flüssigkeiten und Mischungen bei gewöhnlichem Druck und für einen mäßigen Temperaturbereich zu entwickeln. Damit könnten die Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme von ausgewählten reinen Stoffen und Mischungen, also auch Ölen aller Art, untersucht werden, sowie der Einfluß von geringen Zusätzen, d.h. unter anderem die Frage, wie hängen diese Konstanten mit dem Ordnungszustand in Flüssigkeiten zusammen. Das wäre auch für die Klärung des Mechanismus der Wärmeleitfähigkeit von Wichtigkeit. Es ist ja bekannt, daß die innere Reibung gelegentlich von größter Empfindlichkeit gegenüber geringen Zusätzen ist,⁶⁾ sobald diese größere An-

5) siehe Debye, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, S.46, 1914, Leipzig

6) siehe z.B. Kast u. Prietschke, ZS f. El. Chemie, 47, 112, 1941

derungen im Ordnungszustande hervorrufen.

Messungen der Wärmeleitfähigkeit bei höheren Drucken können bei uns, da das Institut auf dem Gebiet der hohen Drücke schon einige Erfahrungen hat, ebenfalls durchgeführt werden.