

B-66

T.G. PARDEMEUSCHES MITTELSCHULEN-UND HOCHSCHULEN-LEHRBÜCHER

Technischer Lehrstuhl für Physik

Physik für Maschinenbau

343

über

das Kälteverhalten von Körpern bei Temperaturänderungen

Lehrstuhl für Physik

Abgeschlossen am 9. September 1944

Bearbeiter: Dr. ...

Die vorliegende Ausfertigung 48

11 Textblätter, 1 Bildblatt

27684

Das Kälteverhalten von Glysantin-Wasser-Mischungen.

Aufgabe und Ergebnis.

Die Frage, wie Glysantin-Wasser-Lösungen im Gebiete der Temperaturen zwischen beginnender Kristallisation und völliger Erstarrung sich im Kühlsystem eines Motors verhalten, ob noch eine Zirkulation durch Pumpen oder Thermosyphon-Wirkung möglich ist, gab Anlaß, die Zähigkeit der Mischungen bei tiefen Temperaturen und die Ausbildung der Kristalle bei ruhender Flüssigkeit zu untersuchen. Es zeigte sich, daß bei stärker kältefesten Lösungen mit ihrer großen Zähigkeit bei Beginn der Kristallisation die Eiskristalle ihre feinkörnige oder dünntafelige Tracht ändern und als große derbe Kristalle von mehr als 10 mm Durchmesser auftreten.

Die Schmelzpunktgesetze.

Der Schmelzpunkt eines Gemisches ist stets niedriger als der eines reinen Stoffes. Da Eis und Glysantin keine Mischkristalle bilden, also stets reines Eis und reines Glysantin kristallisieren, so zeigt sich beim Abkühlen von Glysantin-Wasser-Mischungen folgendes einfaches Bild (Bild 1239 Mitte).

Reines Wasser erstarrt bei 0° . Wird jetzt Glysantin beigemischt, so treten erst bei Temperaturen unter 0° Erstarrungserscheinungen auf. Es scheiden sich hier Kristalle von Wassereis ab. Die Temperatur, bei der dies geschieht, liegt umso tiefer

je höher der Glykotingehalt ist. Sie fällt sehr viel rascher ab als proportional dem Glykotingehalt.

Für Flüssigkeiten, die sich ohne Wärmetönung und ohne Reaktion miteinander mischen und reine Kristalle ausscheiden, gilt folgende Beziehung:

- T absolute Temperatur T Temperatur-Erniedrigung
 r die Schmelzwärme des Lösungsmittels
 R die Gaskonstante aus $pV = RT$ von 0,001987 bei Rechnung in kcal.
 M Molekulargewicht c Konzentration

$$R \cdot c / M \cdot T^2 / r = -dT$$

Bei großer Konzentration führen wir besser die Molzahlen N_A und N_B der beiden Stoffe A und B ein und erhalten

$$r \cdot M / N_A \cdot N_B = -dT$$

Integriert:

$$T_{0,A} - T = \frac{R}{r} \lg \frac{N_A}{N_A + N_B} = T - T_{0,A}$$

wo $T_{0,A}$ der Schmelzpunkt des reinen A ist.

$T_{0,A} - T = T$ steigt also schneller als $\frac{N_A}{N_A + N_B}$; die Kurve, welche den Kristallisationsabgängen von A darstellt, ist konvex zur A-Achse.

Eine entsprechende Gleichung gilt für den Stoff B; die beiden so dargestellten Kurven schneiden sich also schließlich in einem Punkt, an dem jetzt beide Stoffe gleichzeitig kristallisieren, im eutektischen Punkt T_E .

Reines Glycerin gefriert etwa bei -24° . Wird ihm etwas Wasser zugefügt, so tritt auch hier eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur ein, bis Glycerinkristalle ausfallen. Diese Erscheinungen sind so zu verstehen, daß bei der Temperatur, die den Kristallisationsbeginn entspricht, die Lösung sich in einem Zustand der Sättigung für den einen oder anderen Stoff befindet.

Unter den Mischungen gibt es nun eine, bei der beim Abkühlen sich bei derselben Temperatur sowohl das Wasser als auch das Glycerin an der Sättigungsgrenze befinden und folglich beim Erstarren beide Stoffe zugleich aber in getrennten reinen Kristallen von Eis und Glycerin ausfallen. Diese Mischung nennt man die eutektische Mischung. Ihre Zusammensetzung entspricht notwendigerweise dem Schnittpunkt der beiden von reinem Wasser bzw. von reinem Glycerin ausgehenden Sättigungsgrenzkurven. Betrachtet man nun eine Mischung mit der Zusammensetzung c_A 32% Glycerin, so findet man, daß bei einer Temperatur von $T_0 = -20^{\circ}$ die Lösung für Wasser gesättigt ist und Kristalle auftreten. Wird nun die Mischung weiter abgekühlt, etwa bis zur Temperatur T_x , so werden fortlaufend weitere Eiskristalle ausgeschieden, während ein gewisser Teil der Mischung flüssig bleibt. Bei der Temperatur T_x beispielsweise muß der flüssige Rest notwendigerweise die Konzentration c_x (etwa 52%) aufweisen, da bei dieser Temperatur eine Lösung nur mit dieser Zusammensetzung flüssig, wenn auch an der Sättigungsgrenze bestehen kann. Der flüssige Lösungsrest ist also reicher an Glycerin als die ursprüngliche Mischung. Es kann dies nur durch Ausfallen einer entsprechenden Wassermenge in Form von Eis hervorgerufen worden sein. Die Erhöhung des Glyceringehaltes c_x c_A entspricht dem Anteil an Wasser, das in Form von Eiskristallen ausgefallen ist. Die Strecke c_x c_A ist also proportional dem festsitzen, die Strecke c_A dem flüssigen Anteil der Mischung:

$$\frac{c_x - c_A}{c_A} = \frac{\text{fest (Eis)}}{\text{flüssig (Gehalt } c_x)}$$

Man stoppt man im weiteren Abkühlen der feste Anteil der Mischung immer mehr, da immer mehr Kristalle ausfallen. Der flüssige Anteil wird immer reicher an Glycolin und erreicht schließlich bei der Temperatur T_0 eine Zusammensetzung, die der eutektischen Mischung entspricht. Bei weiterem Abkühlen wird also nur der flüssige Anteil gleichzeitig oder unter Bildung der bei T_0 vorhandenen reiner Kristallarten erstarrt.

Rechnet man zurück bis zum Punkt bei T_0 und betrachtet die Mischungen tritt eine entsprechende Erscheinung auf. Nur das prozentuale Glycolinkristalle ausfallen und der flüssige Anteil reicher in seiner Zusammensetzung an Kristallisationsfähigkeit. Dem resultiert der Kurve entspricht. Ab T_0 tritt unterhalb der eutektischen Temperatur ein gleichzeitiges Erstarrt des noch flüssigen Anteils auf.

Die Abkühlungskurve

Betrachtet man nur die zeitliche Abkühlung eines Gemisches von 75% Glycolin, so ist 259 Punkte zu finden, daß sich die Lösung nach einem gleichmäßigen Gesetz bis zur Temperatur von -20° abkühlt. Unterhalb dieser Temperatur verlangsamt sich die Abkühlung, da Wasser auskristallisiert und eine entsprechende Wärmemenge frei wird. Bei Punkt T_0 hört das Ausfallen von Wasser auf und es beginnt nunmehr der eutektische Rest abzuscheiden zu erstarrt. Die dabei freiwerdende Wärmemenge hält die Abkühlung in der Zeit von t_1 bis t_2 auf. Sobald die Erstarrung erstarrt ist, setzt wieder eine gleichmäßige Abkühlung wie bei jedem festen Körper ein.

Die Volumen-Änderung beim Gefrieren:

Wasser verhält sich bekanntlich beim Kristallisieren ungewöhnlich. Es dehnt sich um 9% aus, sodaß es leichter als Wasser ist. Glycerin verhält sich wie alle normalen Flüssigkeiten d.h. es zieht sich bei der Kristallisation zusammen und zwar um etwa 3,3%^{x)}

Die Ausdehnung beim Kristallisieren des Wassergelases wird zum Teil durch die Zusammenziehung des flüssigen Gemischteiles ausgeglichen. Es ist daher die Volumenzunahme nicht kleiner als der prozentuale Anteil des auskristallisierbaren Alkohols. Beim Erstarrten der eutektischen Mischung unterhalb des eutektischen Punktes erfolgt zwar eine sprunghafte Ausdehnung, die jedoch durch das normale Verhalten des Glycerins geringer ist, als wenn Eis allein kristallisierte. Die Ausdehnung des eutektischen Gemisches beträgt nur 0,3% bei Mischungen, deren Zusammensetzung vor die eutektische Linie liegt, entsprechend dem größeren Anteil an eutektischer Kristallisation geringer. Bei eutektischen Mischungen (z.B. 64% H₂O) so daß die eutektische Kristallisation eine sprunghafte Ausdehnung kühlen sonst nur nach Aufsteig der flüssigen Mischungen unterhalb des Erstarrpunktes entstehen, wenn auch, Aufhebung der Übersättigung eine plötzliche Kristallisation von Eis eintritt. Sie betragen etwa 0,5 bis 1,5%. Obwohl der eutektischen Temperatur befinden sich aber bei allen Zusammensetzungen noch Flüssigkeit zwischen den Kristallen, so daß die Bildung eines Sintergases, der die Sprengung des Gefäßes herbeiführen kann, praktisch nicht möglich ist.

x) Dieser Wert berechnet sich aus der Dichte des festen Glycerins bei -22° von 1,237 der Dichte des flüssigen Glycerins bei -15° von 1,25 und dem Pappert-Koeffizienten der Dichte von 0,00067/1°C. Erweicht sich der Ausdehnungskoeffizient von flüssigem Glycerin zu 0,00067/1°C. Der eutektische Wert wurde für festes Glycerin angenommen.

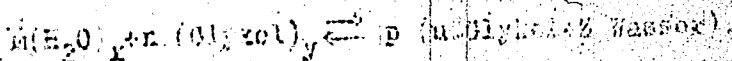
Die Flüssigkeit erstarrt zu einem fruchtelähnlichen Brei oder bei tieferen Kristallisationsbeginn zu großen Einkristallen in flüssiger Grundmasse. Erst am eutektischen Punkt erfolgt völlige Kristallisation, aber infolge der niedrigen Temperatur mit geringer Geschwindigkeit. Unterkühlungs-Erscheinungen sind häufig, wie die 60% Kurve des Bildes 1290 zeigt.

Das Gesagte gilt für die Kristallisation von Eis. Bei den glyzerinreichen Gemischen jenseits des eutektischen Punktes tritt bei der Kristallisation des Glyzerins eine verstärkte Volumen-Abnahme ein (Bild 1289 rechts, linke Kurve), da wie erwähnt Glyzerin normal kristallisiert. Erst bei der eutektischen Temperatur tritt wieder durch die gleichzeitige Bildung von Einkristallen eine entsprechende Volumen-Vermehrung auf.

Viskositäts Verhalten

(Bild 1292)

Die Mischung Wasser-Glyzerin ist keine (den Zahlen gegen entsprechenden) idealen Flüssigkeit. Sowohl Wasser wie Glykol besteht aus polymeren Ketten (H₂O_x und HOCH₂CH₂OH_y). Beim Mischen tritt eine Mischwärmeeinwirkung ein, das heißt eine teilweise Bildung einer Verbindung ein. Es ist wahrscheinlich haben wir es dem Mischungsverhältnis folgenden Gleichgewicht:



Dieser weist auch die andere Form der Gefrierpunktskurve auf den Glyzerin-Seite hin, die konvex statt konkav ist.

In der Viskosität äußert sich dies merkwürdigerweise nicht, wenn man die gemessene Viskosität mit der nach der Walther'schen Mischungsformel berechneten vergleicht, bestätigt sich die Mischungsformel recht gut, wie der fast gerade Verlauf der Isoben gleicher Temperatur zeigt.

Bezeichnet man lg lg (y=0,8) mit w_A und bildet entsprechend w_B so hat für eine Mischung mit x% A (100-x)% B also

$$x w_A + (100-x) w_B = 100 w_{A+B}$$

Ebenso gilt für jede Mischung recht gut die Temperatur-Beziehung:

$$T_2 - T_1 = m (0,05 T_2 - 1,05 T_1)$$

Da m recht groß ist, nimmt die Zähigkeit mit sinkender Temperatur rasch zu, um am eutektischen Punkt den größtmöglichen Wert zu erreichen. Die Grenzen der Viskositäts-Temperatur-Linien sind ein Spiegelbild der Gefrierpunktkurve.

Für die salzherrschende Richtungskonstante m der Mischungen fanden wir aus Messungen bei $+20^\circ$ und 0° , daß sie ebenfalls der Mischungsregel gehorcht. Da für Glycerin $m = 5,93$, für Wasser 6,92 ist, so gilt für Gemische mit x Vol% Glycerin

$$m_x = 5,93 x + 6,92 (100-x)$$

Die Form der Eiskristalle.

Die hohe Zähigkeit in der Kälte hat zur Folge, daß besonders auf der Glycerinseite sich leicht übersättigte Lösungen bilden. Man kann durch Impfen mit aus reinem Glycerin oder Eis erzeugten Kristallen die Übersättigung aufheben und durch Rühren die Diffusion und das Wachsen der Kristalle beschleunigen. Bei den zäheren Lösungen nützt das Rühren auch nicht viel. Beim praktischen Gebrauch hätten wir also auf der Glycerin-Seite meist zähflüssige übersättigte Lösungen. Selbst am eutektischen Punkt (Bild 1299) kann man oft beobachten, daß wenigstens zuerst nur das Wasser in größeren sechseckigen Tafeln kristallisiert.

Auf der Wasserseite der die Lösung dünnflüssiger und die Kristallisations-Neigung des Wassers ist größer. Eiskeime sind an der Oberfläche der Lösung stets vorhanden, sodaß die Kristallisation meist dort einsetzt. (Bild 1299) Bei niedrigen Glycerinkonzentrationen schwimmen auch die leichteren Eiskristalle an die Oberfläche, und es bildet sich eine Art Pfropfen oder Hut, in dem also das Wasser sich anreichert. Tatsächlich kann man auch beim Auftauen beobachten, daß der Hut infolge der geringeren Glycerinkonzentration etwas später völlig schmilzt, bei einer 35%igen Lösung z.B. erst bei -20° erst bei -16° . Da aber zwischen den Kristallen stets noch Lösung sich befindet und beim Auftauen die Lösung sich ausdehnt, wenn sie weit unter Kristallisationsbeginn abgekühlt wurde, wird beim Auftauen die Diffusion unterstützt und eine allzu starke Eis-Anreicherung vermieden. Eine Sprengung durch Pfropfenbildung beim Auftauen ist nicht zu befürchten.

Dagegen muß für technische Zwecke immerhin beachtet werden, daß bei hinreichend langsamer Abkühlung, großer Zähigkeit und geringer Keimzahl (Bedingungen, die besonders für Lösungen über 35% zutreffen) die Eiskristalle beträchtliche Größe erreichen können. Bei 35% sind die Eistafeln noch dünn, sobald man oft eine Art rhythmischer Kristallisation, Wechsel von Kristallpaketen mit

... (Text is heavily obscured by noise and artifacts) ... bei höheren Konzentrationen, schon bei 40% (Bild 1299), bilden sich derbe Schichten von über 10 cm Durchmesser und einigen Zentimetern Dicke aus, die von einer Schicht des Phosphorsäure-Synthesen oder des Kupfers erheblich ... (Text continues with technical details about crystallization and material properties) ...

Modellversuche

Es wurden einige Versuche als Lösungen von Eisflockpunkten ... (Text describes experimental procedures and results) ... bei 20° bis 30° und 40° gemacht. Die eine Reihe ... (Text continues with details of the experiments) ...

Bemerkungen

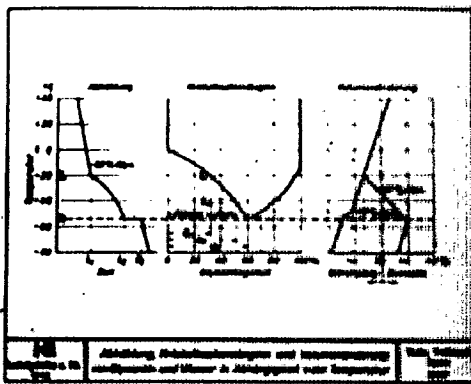
Glykolin und Glykolinlösungen und ähnliche Stoffe aus der Reihe der Glykole werden auch als Reiskühlungsmittel verwendet. Die Forderung, daß ein Reiskühlungsmittel auf Grundlage von Glykolin oder anderen organischen Stoffen auch gefrierfest sein muß, bedarf nach den bisherigen Ausführungen der Einschränkung, sodaß die Suche nach geeigneten Stoffen auf der War begriffen sind, erleichtert wird.

Eine Kristallisation in der Kälte darf unbedenklich erfolgen, auch wenn sie erst bei möglichst tiefer Temperatur beginnt, da die Schmelzwärme organischer Stoffe gering ist (etwa nur ... (Text continues with a note on the heat of fusion) ...)

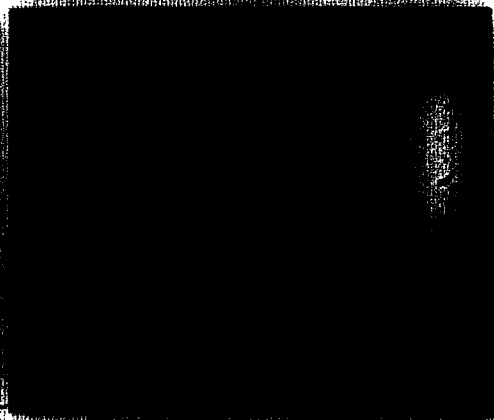
Wie der Fall eines, würde das Arbeiten des Motors nur unwesentlich
verringert sein, welches, aufzuheben ist aber bei tiefen Temperaturen
unmöglich, und daher die Rücksicht auf den Schmelzpunkt vorzuziehen.
Auch die Viskosität eines bei Temperaturen unter 30 noch
flüssigen Kühlmittels würde wahrscheinlich so hoch sein, daß ein
Aufwärmen nötig ist, um den Kühlkreislauf in Gang zu bringen.

Da organische Stoffe beim Gefrieren sich kontrahieren, kann bei
wasserfreien Gemischen, also beim Gefrieren nie eine mechanische
Verstärkung auftreten, wohl aber durch die Ausdehnung beim Auftauen
aus diesem Grunde ist daher der Zusatz eines zweiten Stoffes
der die Kontraktion beim Gefrieren ausgleicht, notwendig. Es ist
mit dem, das bei tiefen Temperaturen flüssig bleibt und ein ge-
eignetes Kühlmittel darstellt.

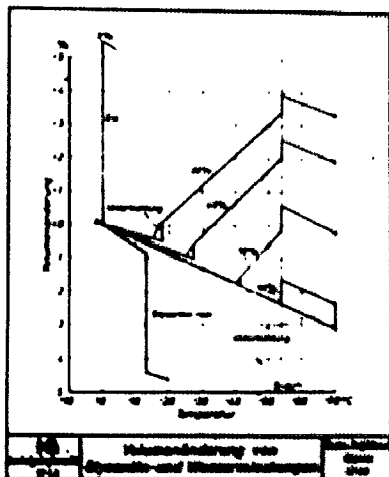
1289



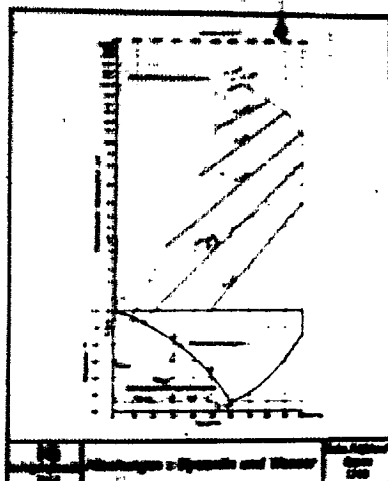
1299



1290



1298



27695

34256