

A 60

Bericht Nr. 525

Das Verhalten von Glysantin-Wasser-Mischungen

(Vortrag, gehalten auf den Winter-Besprechungen
am 2. 10. und 26./27. 11. 1942)

9159



**I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN**

Das Verhalten von Glysantin-Wasser-Mischungen.

1) Schmelzpunktgesetz.

Um Kraftfahrzeuge während längerer Zeiten des Stillstandes gefahrlos tiefen Temperaturen aussetzen zu können, ist es notwendig, ein Gefrierschutzmittel zu verwenden, das bei diesen tiefen Temperaturen flüssig bleibt oder zum mindesten in nur gefahrloser Weise erstarrt. Ein solches Kühlmittel kann durch Mischung von Wasser mit Glysantin hergestellt werden. Glysantin ist technisches Äthylenglykol, meist kurzweg auch als Glykol bezeichnet, der einfachste Vertreter der zweiwertigen Alkohole



Glysantin enthält neben einigen technischen Verunreinigungen noch ein Rostschutzmittel.

Obgleich Wasser bei 0° und Glysantin bei etwa -14° erstarrt, ist es doch bei entsprechendem Mischungsverhältnis möglich, Lösungen zu erhalten, die bis -54° flüssig bleiben. Bei Wasser und Glysantin, die keine Mischkristalle bilden, also stets als reines Eis und reines Glysantin kristallisieren, wird nämlich sowohl der Schmelzpunkt des Eises durch Zusatz von Glysantin als auch der des Glysantins durch Wasser herabgesetzt. Es zeigt sich daher beim Abkühlen von Glysantin-Wasser-Mischungen folgendes einfache Bild (Bild 1, Mitte, und Blatt 1.)

Reines Wasser erstarrt bei 0° . Wird jetzt Glysantin beige mischt, 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 Glysantingehalt ist. Sie fällt sehr viel rascher ab als proportional dem Glysantingehalt.

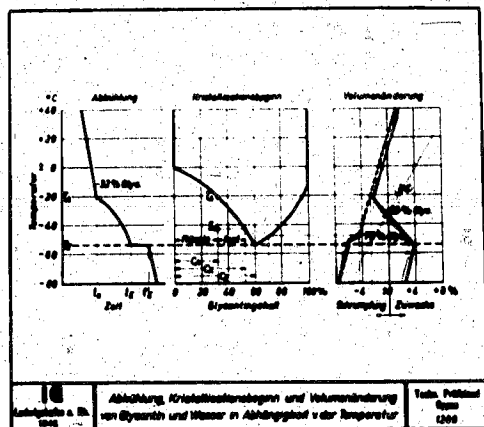


Bild 1.

Reines Glysantin gefriert etwa bei -14° . Wird ihm etwas Wasser zugefügt, so tritt auch hier eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur ein, bis Glysantinkristalle ausfallen. Diese Erscheinungen sind so zu verstehen, daß bei der Temperatur, die dem 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 Glysantin an der Sättigungsgrenze befinden und folglich beim Erstarren beide Stoffe zugleich, aber in getrennten reinen Kristallen von Eis und Glysantin, ausfallen. Diese Mischung nennt man die eutektische Mischung. Ihre Zusammensetzung entspricht notwendigerweise dem Schnittpunkt der beiden von reinem Wasser bzw. von reinem Glysantin ausgehenden Sättigungsgrenzkurven.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist proportional der Schmelzwärme des reinen Stoffes und einer Funktion der Konzentration, dem Logarithmus der Mol-Prozente des gelösten Stoffes. Es läßt sich zeigen, daß die Kurven nach oben gewölbt verlaufen müssen.^{x)} Wenn dies für den Verlauf rechts vom eutektischen Punkt nicht zutrifft, so hat dies seinen Grund darin, daß hier die Bildung einer Verbindung zwischen Glykol und Wasser von Einfluß ist. Auf die Bildung einer oder mehrerer, nur in Lösung beständiger Verbindungen deutet auch das Auftreten einer Mischungswärme, Knicke in der Kurve der Wichten (Blatt 4) und die Abweichungen der Viskositätskurven von der Geraden bei Viskositäten unter 2 ost/ bzw. 20% Glykol (vergl.Blatt 2).

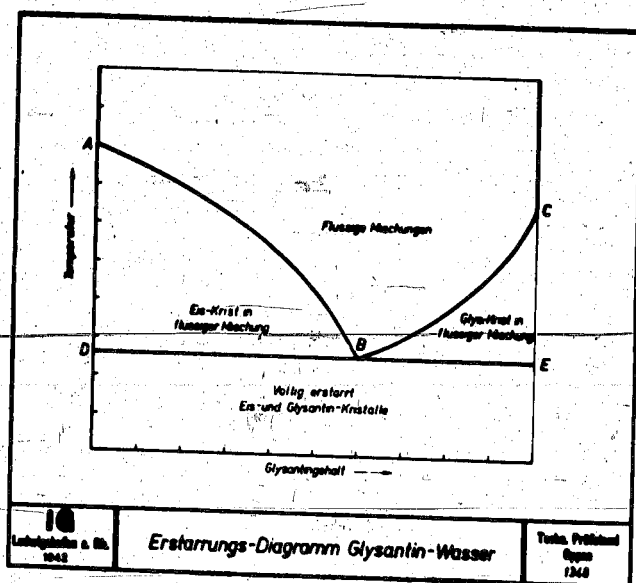


Bild 2.

Wir haben also, wie Bild 2 zeigt, oberhalb der Kurven A-B-C nur flüssige Lösung. Im Gebiet A-B-D treten Eiskristalle in flüssiger Lösung auf, im Gebiet C-B-E entsprechend Glysantin-Kristalle ebenfalls in flüssiger Lösung. Unterhalb der eutektischen Linie D-B-E ist alles erstarrt.

x) vergl. Schroeder Z.physik.Chemie 11, 449 (1893).

Glysantinreiche Lösungen neigen stark zur Unterkühlung. Es kann deshalb beobachtet werden, daß im Gebiet C-B-E auch unterhalb der angegebenen Grenze B-C keine Kristalle auftreten. Diese Unterkühlung kann oft erst durch kräftiges Rühren oder Impfen mit Glykolkristallen beseitigt werden. Die Unterkühlungserscheinung wird dadurch begünstigt, daß in dieser zähen Flüssigkeit das Wachstum der Kristalle sehr gering ist. Betrachtet man nun eine Mischung mit der Zusammensetzung $C_A = 32\%$ Glysantin (Bild 1), so findet man, daß bei einer Temperatur von $T_A = -20^\circ$ 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 Glysantin als die ursprüngliche Mischung. Es kann dies nur durch Ausfallen einer entsprechenden Wassermenge in Form von Eis hervorgerufen worden sein. Die Erhöhung des Glysantingehaltes $C_X - C_A$ entspricht dem Anteil an Wasser, das in Form von Eiskristallen ausgefallen ist. Die Strecke $C_X - C_A$ ist also proportional dem festen, die Strecke C_A dem flüssigen Anteil der Mischung:

$$\frac{C_X - C_A}{C_A} \approx \frac{\text{fest (Eis)}}{\text{flüssig.}}$$

Man sieht nun, daß bei weiterem Abkühlen der feste Anteil der Mischung immer größer wird, da immer mehr Eiskristalle ausfallen. Der flüssige Mischungsanteil wird immer reicher an Glysantin und erreicht schließlich bei der Temperatur T_E eine Zusammensetzung, die der eutektischen Mischung entspricht. Bei weiterem Abkühlen wird also dann der flüssige Anteil gleichzeitig, aber unter Bildung der beiden getrennten reinen Kristallarten erstarren.

Rechts vom eutektischen Punkt, bei glysantinreichen Mischungen, tritt eine entsprechende Erscheinung auf, nur daß primär Glysantinkristalle auftreten und der flüssige Mischungsanteil in seiner Zusammensetzung beim Kristallisationsbeginn dem rechten Ast der Kurve entspricht. Auch hier tritt unterhalb der eutektischen Temperatur ein gleichzeitiges Erstarren des noch flüssigen Anteils auf.

2) Verhalten beim Abkühlen.

Betrachtet man nun die zeitliche Abkühlung eines Gemisches von z.B. 32% Glysantin (Bild 1, links), so findet man, daß sich die Lösung nach einem gleichmäßigen Gesetzs bis zur Temperatur von -20° abkühlt. Unterhalb dieser Temperatur verlangsamt sich die Abkühlung, da Wasser auskristallisiert und eine entsprechende Wärmemenge frei wird. Beim Punkt T_E hört das Ausfallen von Wassereis auf, und es beginnt nunmehr der eutektische Rest einheitlich zu erstarren. Die dabei freiwerdende Wärmemenge hält die Abkühlung in der Zeit von T_E bis T'_E auf. Sobald die Restlösung erstarrt ist, setzt wieder eine gleichmäßige Abkühlung wie bei jedem festen Körper ein.

3) Raum-Änderung beim Gefrieren.

Wasser verhält sich bekanntlich beim Kristallisieren ungewöhnlich. Es dehnt sich um 9% aus, sodaß es leichter als Wasser ist. Glysantin verhält sich wie alle normalen Flüssigkeiten, d.h. es zieht sich bei der Kristallisation zusammen, und zwar um etwa $\frac{1}{100}$ x) (Bild 3).

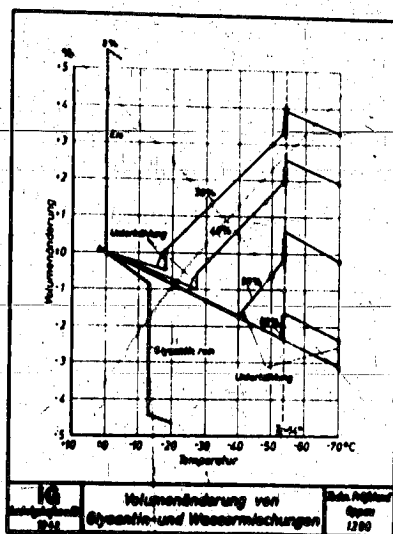


Bild 3.

x) Dieser Wert errechnet sich aus der Wichte des festen Glysantins bei -22° von 1,237, der Wichte des flüssigen Glysantins bei -15° von 1,186 und der Temperaturkoeffizienten der Wichte von 0,00067/1°C. Daraus ergibt sich der Ausdehnungs-Koeffizient von flüssigen Glysantin zu 0,0006/1°C. Der gleiche Wert wurde für festes Glysantin angenommen.

Die Ausdehnung beim Kristallisieren des Wassereises wird zum Teil durch die Zusammenziehung des flüssigen Gemischrestes ausgeglichen. Es ist daher die Volumenzunahme stets kleiner, als dem prozentualen Anteil des auskristallisierten Eises entspricht. Beim Erstarren der eutektischen Mischung unterhalb des eutektischen Punktes erfolgt zwar eine sprunghafte Ausdehnung, die jedoch durch das normale Verhalten des Glysantins geringer ist, als wenn Eis allein kristallisierte. Die Ausdehnung des eutektischen Gemisches beträgt nur 0,8%. Bei Mischungen anderer Zusammensetzung ist die sprunghafte Änderung entsprechend dem geringeren Anteil an eutektischer Restlösung geringer, (Verhältnis Restlösung:Eis = $c_A : c_E - c_A$, wo c_E die eutektische Konzentration ist). Sprunghafte Änderungen können sonst nur noch infolge der allerdings häufigen Unterkühlung am Eisflockpunkt entstehen, wenn durch Aufhebung der Übersättigung eine plötzliche Kristallisation von Eis einsetzt. Sie betragen etwa 0,5 bis 1,5%. Oberhalb der eutektischen Temperatur befindet sich aber bei allen Zusammensetzungen noch Flüssigkeit zwischen den Kristallen, sodaß die Bildung eines Eisfropfens, der die Sprengung des Gefäßes verursachen kann, praktisch nicht möglich ist. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem fruchteisähnlichen Brei oder bei tieferem Kristallisationsbeginn zu großen Eiskristallen in flüssiger Grundmasse. Erst am eutektischen Punkt erfolgt völlige Kristallisation, aber infolge der tiefen Temperatur mit geringer Geschwindigkeit. Unterkühlungs-Erscheinungen sind häufig, wie die 60% Kurve des Bildes 3 zeigt.

Das Gesagte gilt für die Kristallisation von Eis. Bei den glysantinreichen Gemischen jenseits des eutektischen Punktes tritt bei der Kristallisation des Glysantins eine verstärkte Volum-Abnahme ein (Bild 1 rechts, linke Kurve), da, wie erwähnt, Glysantin normal kristallisiert. Erst bei der eutektischen Temperatur tritt wieder durch die gleichzeitige Bildung von Eiskristallen eine entsprechende Volumen-Vermehrung auf.

4) Viskositäts-Verhalten.

Auf Bild 4 und Blatt 2 ist die Zähigkeit bei bestimmten Temperaturen dargestellt in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Die Wahl des doppelt-

logarithmischen Maßstabes für die Zähigkeit wurde erreicht, daß diese durch gerade Linien dargestellt werden kann. Die Kurve für 80° ist im zehnfachen Maßstab dargestellt. Die Viskositätsgeraden können sich notwendigerweise nur über die Mischungsverhältnisse erstrecken, bei denen Flüssigkeiten vorliegen. Sie enden also bei den Konzentrationen, die bei der betreffenden Temperatur gerade auf der Kristallisationsgrenze liegen. Die Verbindungslinie dieser Punkte umhüllt die Kurvenschar und stellt die Zähigkeit der Lösungen an der Kristallisationsgrenze dar.

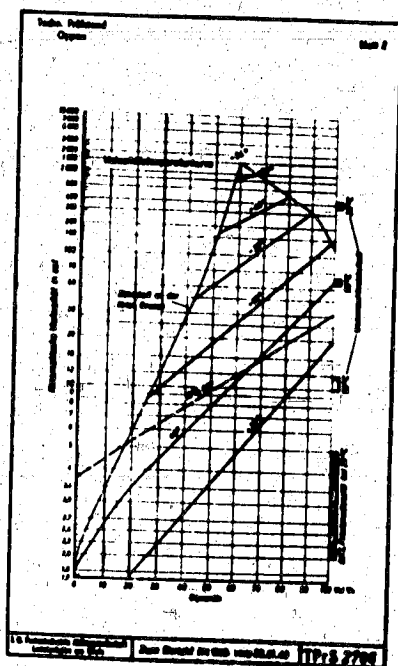


Bild 4.

Wenn man die gemessene Viskosität mit der nach der Walther-
schen Mischungsformel berechneten vergleicht, bestätigt sich die Mischungs-
formel recht gut, wie der fast gerade Verlauf der Linien gleicher Tempera-
tur zeigt bei Gehalten über 20% bzw. Viscositäten über 2 cst. Diese Abwei-

chungen sind auf die früher erwähnte Bildung von Verbindungen zwischen Glykol und Wasser zurückzuführen.

Bezeichnet man $\log \log (x+0,8)$ mit W_A und bildet entsprechend W_B , so ist 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

$$W_{T_1} - W_{T_2} = m (\log T_2 - \log T_1).$$

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 Waltherische Richtungskonstante m der Mischungen fanden wir aus Messungen bei $+20^\circ$ und 0° , daß sie ebenfalls der Mischungsregel gehorcht. Da für Glysantin $m = 3,93$, für Wasser $6,82$ ist, so gilt für Gemische mit x Vol% Glysantin

$$m_x = 3,93 \cdot x + 6,82 (100-x).$$

§) Form der Kristalle.

Die hohe Zähigkeit in der Kälte hat zur Folge, daß besonders auf der Glysantinseite sich leicht übersättigte Lösungen bilden. Man kann durch Impfen mit aus reinem Glysantin 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 Glysantin-Seite meist zähflüssige übersättigte Lösungen. Selbst am eutektischen Punkt (60%) kann man oft beobachten, daß wenigstens zuerst nur das Wasser in großen sechseckigen Tafeln kristallisiert.



Bild 5.

Auf der Wasserseite ist 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 5). Bei niedrigen Glysantin-Konzentrationen 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 feststellen, daß der Hut infolge der geringeren Glysantin-Konzentration etwas später völlig schmilzt, bei einer 35%igen Lösung z.B. statt bei -20 erst bei -16^o. Da^{her} 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 allzustranke 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, wobei man oft eine Art rythmischer Kristallisation, Wechsel von Kristallpaketen mit eisfreier Lösung deutlich beobachten kann. Bei höheren Konzentrationen, schon bei 40% etwa (Bild 5), bilden sich derbe Sechsecke von über 10 mm Durchmesser und einigen Millimetern Dicke aus, die den Umlauf des Thermosyphon-Systems oder der Pumpen erheblich stören können.

Man muß also bei der Wahl der Konzentration stets darauf achten, daß der Kristallisationsbeginn mit ausreichendem Abstand unterhalb der möglichen Abkühlungstemperatur liegt. Ein größerer Schutz als eine Mischung mit 60 Teilen Glysantin kann nicht gegeben werden. Befürchtet man, daß durch Ungenauigkeit der Mischung ein wasserreicheres Gemisch entstehen könne als beabsichtigt, so kann man höhere Glysantinzusätze wählen, muß sich jedoch darüber klar sein, daß hierdurch der Kälteschutz abnimmt, sofern doch das richtige Verhältnis erreicht wird.

Wie bereits ausgeführt wurde, neigen glysantinreiche Gemische zur Unterkühlung, sodaß häufig keine Kristalle auftreten. Auf jeden Fall aber steigt die Zähigkeit beträchtlich mit der Konzentration. Während beim Aufheizen von Motoren, deren Kühlräume mit Gemischen unter 60% Glysantin gefüllt sind, stets mit Verstopfungen durch Eiskristalle gerechnet werden muß, tritt bei glysantinreichen Gemischen der Einfluß der Zähigkeit durch Erhöhung des Strömungswiderstandes stark in Erscheinung. Das Anwärmen hat also in beiden Fällen mit Vorsicht zu geschehen.

6) Wichte der Glysantin-Mischungen.

Die Zusammensetzung einer Mischung kann am einfachsten mit Hilfe der Wichte ermittelt werden. Bei 20°C beträgt die Wichte des Wassers etwa 1, die des reinen Glysantins etwa 1,12. Mit Hilfe einer Spindel, die Marken zwischen diesen Grenzen besitzt, kann also die Zusammensetzung der Mischung bestimmt werden. Die üblichen Spindeln geben unmittelbar den Glysantingehalt an. Sie stimmen jedoch nur für eine Flüssigkeitstemperatur von z.B. 20° , bei der sie geeicht sind. Hat die dem Kühler entnommene Probe eine tiefere Temperatur, so ist ihre Wichte höher, die Spindel taucht weniger tief ein und es wird fälschlich ein zu hoher Glysantingehalt abgelesen. Durch unrichtige Temperatur der Probe wird beispielsweise bewirkt, daß eine Mischung aus gleichen Teilen Glysantin und Wasser, wenn sie bei 0° , statt wie vorgeschrieben, bei 20° gespindelt wird, scheinbar 58%ig ist. Der Kälteschutz, der tatsächlich nur bis -40° reicht, wird dann fälschlich mit -52° angegeben.

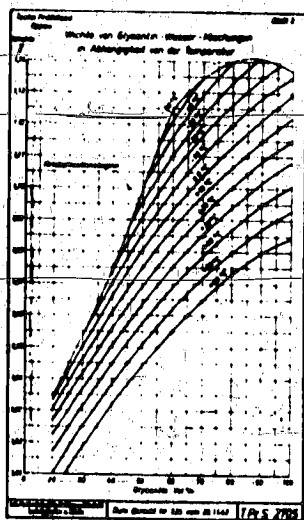


Bild 6a.

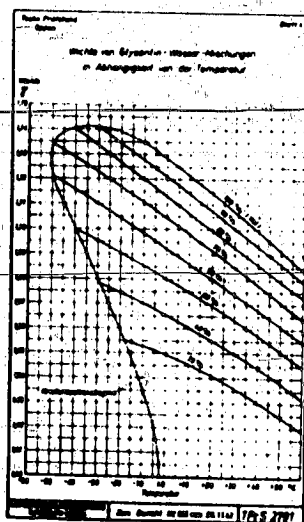


Bild 6b.

Auf Bild 6a links und Blatt 3 sind für verschiedene Mischungen die Wichten dargestellt, und zwar sind für verschiedene Temperaturen ver-

schiedene Kurven angegeben. Die Kurve für $+20^{\circ}$ deckt sich mit der Angabe der üblichen Glysantin-Spindeln. Die Kurven sind dargestellt, soweit die entsprechenden Mischungen bei den betreffenden Temperaturen flüssig sind. Die Kurvenschar wird eingehüllt von einer Linie, die der Wichte an der Kristallisationsgrenze entspricht. Auf Bild 6, rechts und Blatt 4 sind die gleichen Werte dargestellt, in Abhängigkeit von der Probetemperatur, wobei nunmehr die verschiedenen Mischungsverhältnisse als Parameter erscheinen.

Bei diesen Messungen wurden die Wichten in Pyknometer bestimmt, d. h. es wurde das Verhältnis von Gewicht und Volumen der Probe unmittelbar bestimmt. Es ist nun nicht möglich, diese Wichten mit Hilfe einer Spindel, die in den in Frage kommenden Wichten geeicht ist, streng richtig zu messen. Auch diese Spindeln sind nur richtig für eine bestimmte Flüssigkeitstemperatur, da die Änderung des Volumens des Spindelkörpers und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit die Anzeige der Spindel bei tieferen Temperaturen beeinflusst.

Zur Ausschaltung dieser Fehler müßte eine Beziehung zwischen der angezeigten und der wahren Wichte für verschiedene Temperaturen und Flüssigkeiten aufgestellt werden, die aber nur für einen bestimmten Typ Spindeln gilt.

Solange derartig geeichte Geräte noch nicht vorhanden sind, kann die Zusammensetzung von Glysantin-Wasser-Mischungen nur durch Spindeln bei der vorgeschriebenen Temperatur von $+20^{\circ}$ ermittelt werden.

7) Verträglichkeit mit Akorol.

Unter dem Namen Akorol befindet sich ein Mittel im Handel, das dem Kühlwasser zugesetzt wird, um Korrosionen des Kühlmantels und des Kühlers zu vermeiden. Die Anwendung eines derartigen Mittels beim Glysantin ist nicht notwendig, da dieses selbst ein Rostschutzmittel enthält.

Es ist jedoch zu Beginn und Ende des Winters möglich, daß Vermischungen des Glysantins mit Akorol-Wasser eintreten. Dabei wirkt das Akorol chemisch auf das Glysantin ein und wird dabei verbraucht. Abgesehen von einer ganz geringen Schlamm-Bildung ist dies unbedenklich. Will man umgedreht aber nach Ablassen des Glysantins im Frühjahr den Kühler durch Anwendung von Akorolwasser das Kühlsystem mit Akorolwasser füllen, so muß durch mehrmaliges Aus-spülen das Glysantin völlig entfernt werden, da sich das Akorol sonst hieran verbraucht.

Anhang.

Physikalische Daten des Glykols.

Die in folgenden zusammengestellten physikalischen Daten wurden für reines Äthylen-Glykol ermittelt. Sie gelten nicht unbedingt für das technische Produkt „Glysantin“. Glysantin zeigt abweichende und in geringen Grenzen schwankende Werte. Trotzdem werden die angegebenen Werte für reines Äthylen-Glykol für Rechnungen eine brauchbare Unterlage sein.

A) Eigenschaften von wasserfreiem Glykol (Äthylen-Glykol)

1) Allgemeine Eigenschaften:

Glykol ist eine farblose, fast geruchlose, süßschmeckende Flüssigkeit vom Schmelzpunkt $-12,5^{\circ}$, Siedepunkt $197,2^{\circ}\text{C}$ (760 mm Hg), sie ist dickflüssiger als Wasser, aber dünnflüssiger als Glycerin.

2) Löslichkeit.

Äthylen-Glykol ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkoholen und Glycerin. Es ist dagegen schwer löslich in Kraftstoffen (mit Ausnahme der Alkohole) und Schmierstoffen, einschließlich der pflanzlichen und tierischen Öle.

3) Allgemeine Daten:

Molekulargewicht	62
Schmelzpunkt	$-12,5^{\circ}\text{C}$
Flammpunkt	$+118^{\circ}\text{C}$
Brechungsindex bei 20°	1,4311
Wärmeleitfähigkeit bei 0°	$0,0006335 \text{ cal cm}^{-1} \times \text{sec}^{-1}/^{\circ}\text{C}$
Verdampfungswärme	191 koal/kg
Schmelzwärme	44,76 "
oberer Heizwert	4544 koal/kg
unterer Heizwert	4038 "
Elektrische Leitfähigkeit bei 20°	$2,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$
Oberflächenspannung bei $+20^{\circ}\text{C}$	47,00 dyn./cm ⁻¹
" " " 0°C	45,69 " "

4) Wichte, Dampfdruck, spez. Wärme und Zähigkeit für reines Glykol.

Temp. C.	Wichte kg/Ltr.	Dampf- druck mm Hg.	spez. Wärme kcal/kg Grad	Zähigkeit	
				cp	cent.
-10					
0	1,12700		0,538	110,0	82,5
10	1,12015		0,550	68,0	60,4
15					
20	1,11320			26,0	23,2
25			0,575	21,0	18,6
30	1,10601			17,3	15,8
40	1,09883				
50	1,09137		0,600		
60	1,08363				
70	1,07585	3	0,625	5,3	4,9
80	1,06803	6			
90	1,06015	10	0,650	3,2	2,9
100	1,05223	18			
110	1,04433	27	0,675	2,1	3,0
120	1,03643	39			
130	1,02853	62	0,700		
140	1,02063	97			
150	1,01273	148	0,725		
160	1,00483	219	0,750	0,86	0,86
170	0,99693	316			
180	0,98903	446	0,775		
190	0,98113	616			
195					
197,2	0,97520	760	0,794		

5) Dampfdruck bei Temperaturen über 197°

°C	kg/cm ²	°C	kg/cm ²
197	1,03	270,5	7,0
209,6	1,5	276,8	8,0
220,0	2,0	282,0	9,0
235,1	3,0	287,0	10,0
246,6	4,0	291,8	11,0
256,0	5,0	296,1	12,0
263,5	6,0		

B) Eigenschaften von Glykol-Wasser-Gemischen.

1) Allgemeine Daten.

Flammpunkt: Glykol-Wassermischungen sind nicht brennbar.

Elektr.Leitfähigkeit:

Leitungswasser

$3,72 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Mischung aus 30% Glykol+70% Wasser

$1,30 \times 10^{-3} \text{ "}$

Wärmeleitfähigkeit bei 80°

30 Gewicht % Glykol 70% Wasser $0,00134 \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} / 1^\circ \text{C}$

40 " " " 60% " $0,00122 \text{ " " "}$

2) Dampfdruck einer 60%igen Glykol-Lösung in mm Hg.

°C	mm Hg	°C	mm Hg
20	12,3	70	162
30	22,2	80	248
40	38,3	90	370
50	64,2	100	546
60	103	109,3	760

3) Wichte, Krist.-Beginn, Siedepunkt, spez. Wärme, Viskosität und Oberflächenspannung für Glykol-Wasser-Mischungen.

Vol% Glykol	Wichte ¹⁾ bei 20° kg/Ltr.	Krist.-Beginn ²⁾ °C	Siedepkt. bei 760 mm Hg °C	spez. Wärme bei 20° kcal/kgxGrad	Viskosität ³⁾ bei 25° op ost		Oberflächen- spannung ⁴⁾ dyn/cm ² +20° 0°	
0			100,0	1,000	0,9	0,9	72,80	75,80
5	1,005	-2						
10	1,012	-4	100,5	0,971	1,0	1,0		
15	1,019	-7						
20	1,027	-9 bis -10	101	0,939			63,14	65,47
25	1,034	-12 bis -13						
30	1,041	-16 bis -17	102	0,903	1,6	1,5		
35	1,048	-20 bis -21						
40	1,055	-25 bis -26	103	0,864			57,65	59,68
45	1,062	-31 bis -32						
50	1,068	-38 bis -39	104	0,822	3,0	2,8		
60	1,080	-54 bis -60	105	0,779			52,91	54,72
70	1,090	-48 bis -49	108	0,734	6,5	6,0		
80	1,098	-40 bis -41	114	0,688				
90	1,106	-31 bis -32	140	0,638	13,0	11,8	49,42	50,75
95			162					
97,5			175					
100	1,115	-12 bis -14	197,2	0,589	17,3	15,6	45,69	47,00

4) Kristallisationsbeginn von techn. Glysantin-Wassermischungen Diagramm Bl. 1

5) Zähigkeit von techn. Glysantin-Wassermischungen " Bl. 2

6) Wichte von techn. Glysantin-Wassermischungen
in Abhängigkeit von der Konzentration " Bl. 3
in Abhängigkeit von der Temperatur " Bl. 4

1) für technisches Glysantin, vergl. Diagramm Blatt 3 u. 4

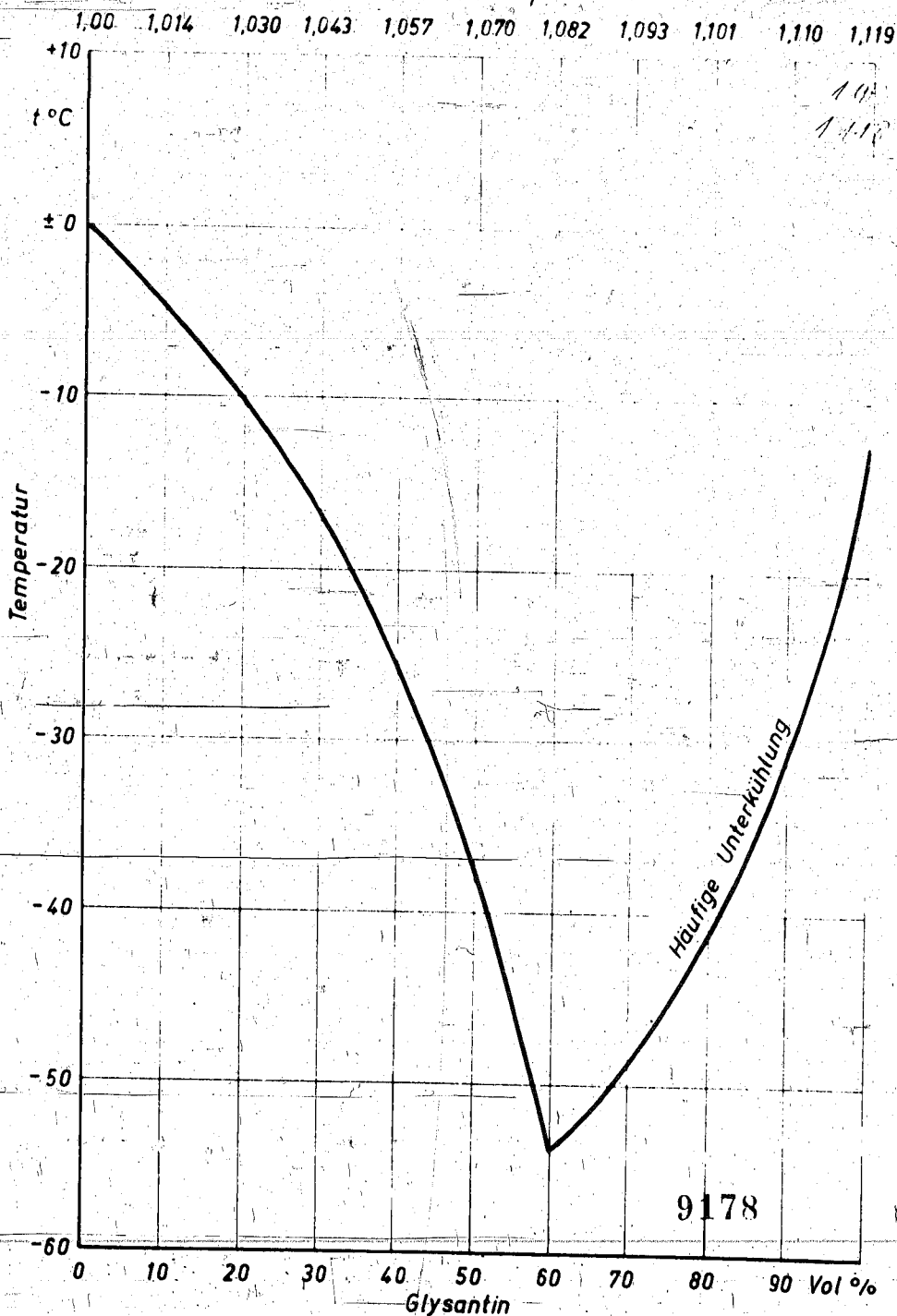
2) s. Diagramm Blatt 1

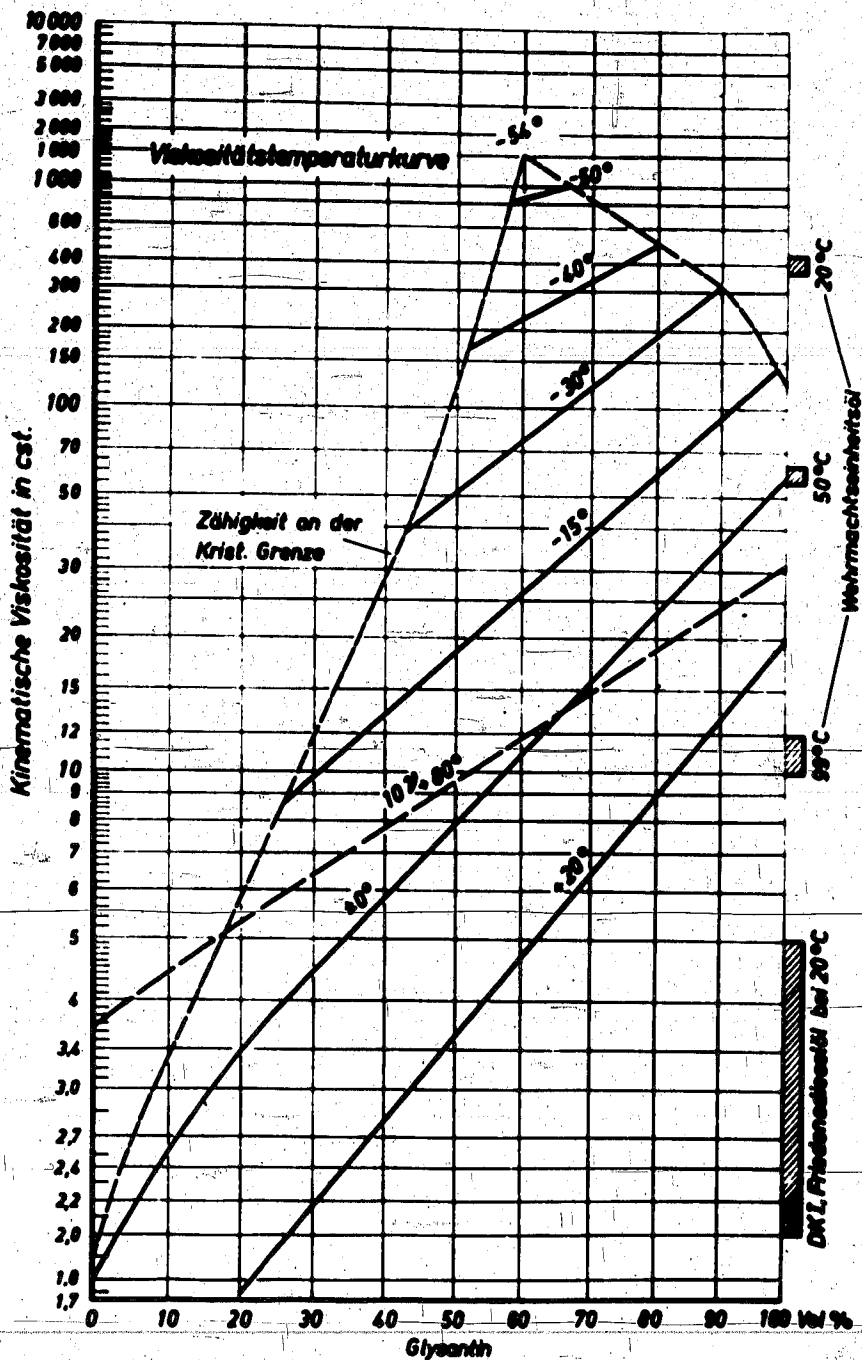
3) für technisches Glysantin, vergl. Diagramm Blatt 2

4) an Glysantin mit Stalagmometer gemessen.

Kristallisationsbeginn von Glysantin- Wasser-Mischungen

Wichte 20°/4°





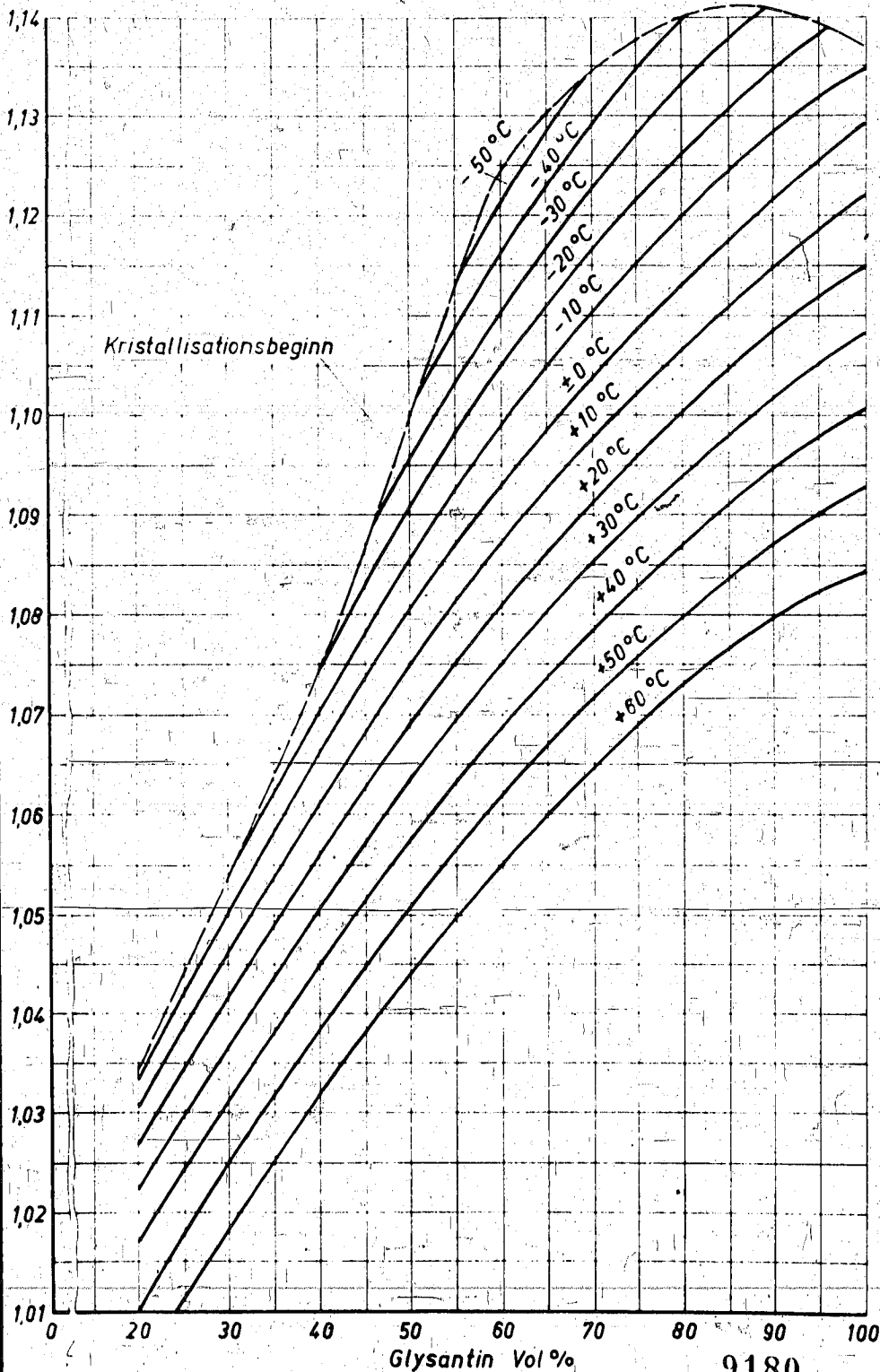
9179

35923

Wichte

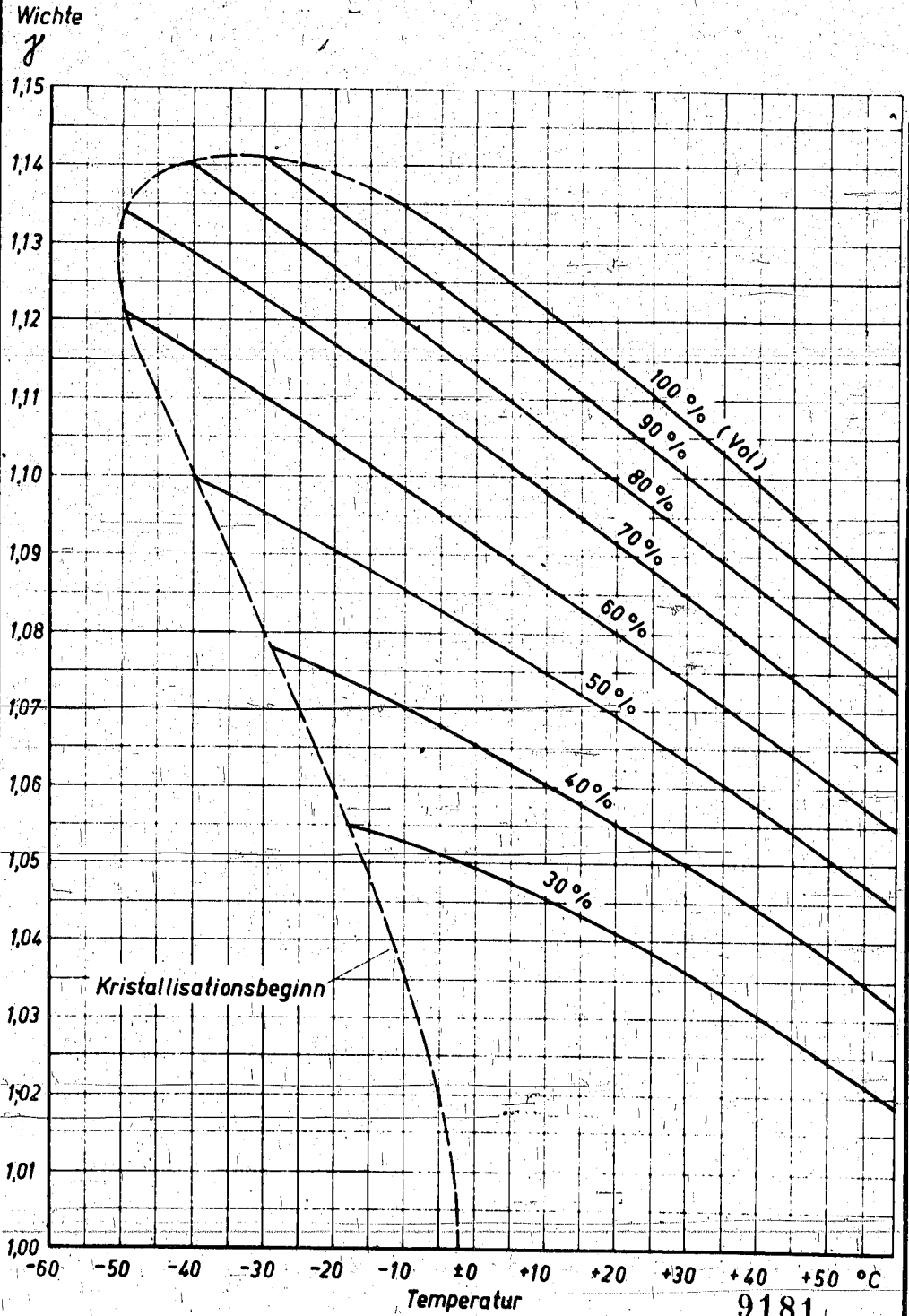
γ

Wichte von Glysantin-Wasser-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur



9180

Wichte von Glysantin-Wasser-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur



Nachtrag zum Bericht Nr. 525

Das Verhalten von Glysantin-Wasser-Mischungen.

Nach Abschluss unseres Berichtes wurde von der Erprobungsstelle der Luftwaffe Rechlin am 7.6.43 ein Teilbericht Nr. 20 über die Verdampfung von Glykol-Wasser-Gemischen herausgegeben. In diesem Bericht sind besonders sorgfältige Messungen über den Dampfdruck von Glysantin-Wasser-Gemischen enthalten. Diese stimmen auch gut mit den Werten überein, die von Trimble und Pott mit Glysantin-Wasser-Mischungen gefunden wurden. (Ind. Eng. chem. 27, 66 (1935)). Die dort unter Fig. 2 angegebene graphische Darstellung stimmt jedoch nicht mit den gemessenen Werten überein, sondern liegen 2 bis 5° niedriger.

In unserem Bericht Nr. 525 haben sich bei der Darstellung über die Kontraktion der Glysantin-Wasser-Mischungen auf Seite 6 einige Schreib- und Rechenfehler ergeben. Z.B. muss das spez. Gewicht des reinen Glykols 1,1386 statt 1,186 heißen. Im folgenden wird die Berechnung ausführlicher dargestellt.

I. Kontraktion bei der Kristallisation von reinem Glykol.

Das Volumen von 1 g vom spez. Gewicht δ_1 fl bei $-t_1$ in flüssigem Zustande ist $1/\delta_1$ fl. Da γ sich je 1° um 0,00067 ändert, so ist bei $-t_2$ das spez. Gewicht in flüssigem Zustande

$$\delta_2 \text{ fl} = \delta_1 \text{ fl} + (t_2 - t_1) 0,00067$$

In kristallisiertem Zustande ist es bei der gleichen Temperatur δ_2 k.

Es ist die Kontraktion

$$dV/1g = \frac{1}{\delta_{2N}} - \frac{1}{\delta_{2K}}$$

und die Kontraktion

$$dV/1cm^3 = \delta_{2N} \cdot dV/1g = 1 - \frac{\delta_{2N}}{\delta_{2K}}$$

Die prozentuale Kontraktion

$$\Delta V = 100 \left(1 - \frac{\delta_{2N}}{\delta_{2K}} \right)$$

Sie ist bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen bei $-t_2$.

Leider war es nötig, t_2 der vollständigen Kristallisation wegen einige Grade unter dem Schmelzpunkte zu wählen, der bei reinem Glykol $-12,5^\circ$ ist. Entsprechend der Unterkühlung von $-12,5^\circ$ bis $-t_2$ enthält also unsere Berechnung einen Fehler, der davon herrührt, dass der Ausdehnungskoeffizient in festem und flüssigem Zustande gleich gesetzt wurde. Leider konnten wir ausser für Paraffin keine kubischen Ausdehnungskoeffizienten fester organischer Stoffe finden. Da bei Paraffin der Unterschied gering ist (flüssig 0,00065 je 1 Grad, fest 0,0005-0,0006 nach Landolt-Börnstein), dürfte auch bei Glykol der Fehler nicht gross sein. Setzte man den Koeffizienten in festem Zustand Null, so würde als maximaler Fehler bei der benutzten Unterkühlung von $7,5^\circ$ die Kontraktion 0,5% zu klein sein.

Eine Messung mit reinem Glykol ergab, dass die beim Erstarren erfolgende Ausscheidung gelöster Luft die Messung leicht fälscht, dass aber vor allem Glykol sehr empfindlich ist gegen Verunreinigungen.

Wir fanden jetzt

$$\delta_{1 \text{ fl}} = 1,1349$$

$$\delta_{2 \text{ k}} = 1,253$$

$$\Delta V = 8,94\%.$$

Es genügte aber, das Glykol eine minute zum Sieden zu erhitzen, um infolge unvollständiger Kristallisation bei innerhalb der Messfehler gleichem Wert von $\delta_{1 \text{ fl}} = 1,1353$ zu erhalten:

$$\delta_{2 \text{ k}} = 1,233$$

$$\Delta V = 7,47\%.$$

Vermutlich war auch unser Präparat noch nicht ganz rein. Unter Berücksichtigung der Bemerkungen über den Ausdehnungskoeffizienten scheint uns als wahrscheinlichster Wert der Kontraktion bei der Kristallisation von reinem Glykol

$$\Delta V = 9,2 \pm 0,2\%.$$

Anmerkung: Bei der Wasser-Eisbildung ist die Ausdehnung (9,06%) fast ebenso gross wie die Kontraktion von Glykol bei der Kristallisation.

Praktisch ist die Frage insofern ohne Bedeutung, als bei technischem Glysantin die Kristallisation auch bei -60° stets unvollständig ist.

II. Kontraktion bei der Kristallisation von technischem Glykol (Glysantin)

Neue Versuche mit anderen Proben ergaben im ganzen nur kleine Volum-abnahmen bei der Abkühlung von 0° auf -60° . Berechnet man aus dieser gemessenen gesamten Volum-Änderung $\sum \Delta V$, aus dem Anteil $\Delta V(t)$ der Temperatur und aus dem Anteil x des Wassers $\Delta V(\text{Eis})$ den Anteil y des Glykols $\Delta V(\text{Glykol})$ nach

$$100 \sum \Delta V = \Delta V(t) + x \Delta V(\text{Eis}) + y \Delta V(\text{Glykol}),$$

so erhält man einen Wert, aus dem man durch Division mit dem Glykolgehalt y die prozentuale Kontraktion für reines Glykol ΔV berechnen kann. Dieser Wert in Zeile 3 der folgenden Tafel enthält natürlich wieder die Annahme, dass der Ausdehnungskoeffizient der Mischung in festem und flüssigem Zustande gleich ist und ferner eine Extrapolation von diesem über den Kristallisationsbeginn. Es ist also nicht erstaunlich, dass die Werte untereinander und mit dem früher gemessenen schlecht übereinstimmen. Natürlich ist bei den konzentrierten Lösungen der Anteil nicht kristallisierten Glykols auch höher und daher ΔV kleiner.

Kontraktion von Glysantinlösungen von 0 bis -60°

1) Vol% Glysantin	40	50	60
2) gemessene Änderung $\sum \Delta V$ in %	-0,07	-0,20	-2,05
3) berechnete Kontraktion ΔV in % für reines Glykol	8,4	4,4	4,4

Wir beobachteten diesmal nur die gesamte Volum-Änderung von 0 bis 60° .

Diese Gesamt-Volum-Abnahme steht natürlich nicht im Widerspruch mit dem früher beobachteten Verlauf der Kurven im einzelnen auf den Diagrammen Seite 6 (Bild 3). Hier sieht man am eutektischen Punkt eine Volum-Zunahme, verursacht durch die Eisbildung, die auch dort schneller verläuft als die Kristallisation des Glykols im technischen Glysantin. Die Kurven sollten zeigen, dass eine Sprengwirkung durch Kristallisation erst bei -60° möglich wäre, und auch dann nur, wenn die Kristallisation vollständig ist. Gerade dies zeigte sich jetzt als praktisch ausgeschlossen. Es ist stets noch Flüssigkeit zwischen den Kristallen.