

Heißes Salz für kalte Hände

Taschenwärmer schützen mit latenter Wärme und doppeltem Phasenübergang vor kalten Händen.

Sabrina Patsch

Wenn die Sonne nach längerem Schneefall von einem eisblauen Himmel scheint, zieht es viele auch bei niedrigen Temperaturen ins Freie. Gegen kalte Hände helfen dann neben Handschuhen auch Taschenwärmer. Die kleinen, mit einer klaren Flüssigkeit gefüllten Plastikkissen gibt es in vielen Designs.

Zum

Wärme wieder frei. Das macht Verbrennungen mit Wasserdampf gefährlicher als solche mit kochendem Wasser: Der Dampf kondensiert auf der Haut, und die latente Wärme heizt zusätzlich.

Die Flüssigkeit im Taschenwärmer vollzieht nach dem Knicken des Metallplättchens ebenfalls einen Phasenübergang und gibt latente Wärme ab. Daher ist von einem

„Latentwärmespeicher“ die Rede. Der

Phasenübergang findet bei konstanter Temperatur und konstantem Umgebungsdruck statt und geht mit einer Volumen- und Entropieänderung des Systems einher. Die freie Enthalpie (Gibbs-Enthalpie) G ist eine Zustandsgröße

der Thermodynamik, die neben der inneren Energie auch diese Randbedingungen berücksichtigt. Daher befindet sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht immer in der Phase mit minimaler freier Enthalpie. Sobald nicht mehr die kristalline, sondern die flüssige Phase die freie Enthalpie minimiert, ist der Schmelzpunkt T_s erreicht (**Abb. 1a**).

Der Taschenwärmer arbeitet mit einer übersättigten Salzlösung: Im Wasser ist mehr Salz gelöst, als es bei Raumtemperatur möglich sein sollte. In dieser Lösung lässt sich der Schmelzpunkt ohne einen Phasenübergang überschreiten. Denn zur vollständigen Kristallisation der Schmelze müssen sich zuerst kleine, stabile Keime bilden. Dabei kann es

sich um eine geordnete, kristalline Struktur oder ungeordnete Cluster handeln. In der Flüssigkeit bilden sich aufgrund thermischer Fluktuationen ständig solche Keime unterschiedlicher Größe, die jedoch nicht immer stabil sind. Vielmehr befindet sich die Lösung in einem Gleichgewicht aus sich bildenden und wieder zerfallenden Keimen.

Auf die Größe kommt es an

Ob ein Keim stabil ist, hängt von seiner Größe ab. In der kristallinen Phase ist seine freie Enthalpie geringer als die der Umgebung. Dieser Beitrag ΔG_v ist negativ und proportional zum Volumen des Keims. Gleichzeitig entsteht eine neue Phasengrenzfläche, die zur Zunahme der freien Enthalpie ΔG_o proportional zur Oberfläche führt. Die Änderung der freien Enthalpie ergibt sich aus diesen beiden konkurrierenden Termen (**Abb. 1b**). Bleiben die Keimradien klein, überwiegt der Oberflächenterm: Die Gesamtenthalpie nimmt bei weiterem Keimwachstum zu. Da das System versucht, die Enthalpie zu minimieren, sind die Keime instabil und zerfallen wieder. Beim kritischen Keimradius r_K nimmt die Gesamtenthalpie ihr Maximum ΔG_K an. Dann führt weiteres Wachstum zur Minimierung der Enthalpie. Sobald eine Übersättigung der Lösung die Keimbildungsarbeit ΔG_K kompensiert, kommt es zur spontanen Kristallisation der Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit im Inneren des Wärmekissens befindet sich in einem metastabilen Zustand zwischen der theoretischen Phasengrenze und der Bildung stabiler Keime, im sogenannten Ostwald-Miers-Bereich (**Abb. 1a**). Im Wärmekissen soll die spontane Kristallisation ausbleiben, damit eine gezielte Störung die Flüssigkeit zum Phasenübergang bringen kann. Zum Beispiel umgeht das Hinzufügen eines Keims mit kritischer Größe die



Adobe Stock / Gorilla

Aktivieren knickt man das Metallplättchen in ihrem Inneren. Daraufhin kristallisiert die Flüssigkeit und gibt eine angenehme Wärme ab.

Der Taschenwärmer nutzt die latente Wärme, die während der Kristallisation der Flüssigkeit entsteht und sich in einem Phasenübergang „versteckt“. Bekannt ist das Phänomen von verdampfendem Wasser: Trotz kontinuierlicher Wärmezufuhr bleibt die Temperatur von Wasser und Dampf zunächst konstant bei 100 °C. Die Energie wird stattdessen beim Phasenübergang als latente Wärme gespeichert. Beim umgekehrten Prozess der Kondensation wird die latente

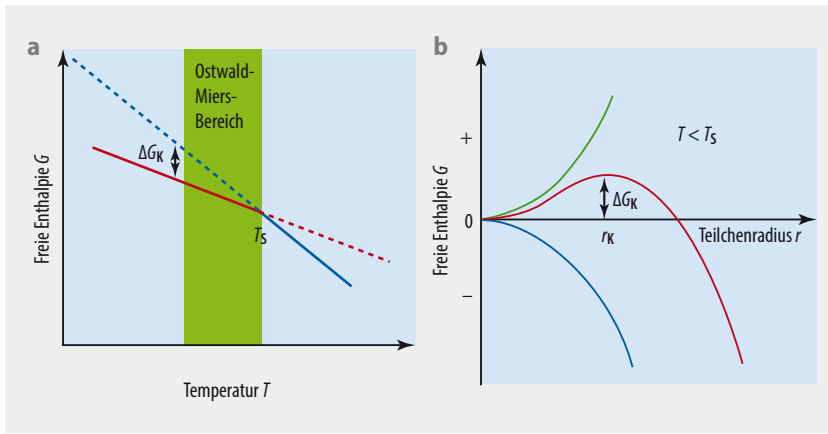


Abb. 1 Die freie Enthalpie G eines Kristalls (a, rot) und einer Schmelze (blau) hängen von der Temperatur T ab. Am Schmelzpunkt T_s wechselt der energetisch günstigere Zustand die Phase. Der metastabile Bereich zwischen Schmelzpunkt und spontaner Kristallisation der Schmelze heißt Ostwald-Miers-Bereich (grün). Die freie Enthalpie G (b, rot) ändert sich bei der Keimbildung mit dem Kernradius r und setzt sich aus Volumenbeitrag G_v (blau) und Oberflächenbeitrag G_o (grün) zusammen. Erst wenn die Keimbildungsarbeit ΔG_k aufgebracht werden kann, wachsen Keime über den kritischen Keimradius r_k hinaus.

Keimbildungsarbeit. Beim Wärmekissen ersetzt das Knicken des Metallplättchens die Zugabe eines solchen Impfkristalls. Die Funktionsweise des Plättchens ist nicht abschließend erforscht. Vermutlich setzt das Knicken des Plättchens mikroskopisch kleine Kristallisationskeime frei, von denen ausgehend die Schmelze kristallisiert.

Die Mischung macht's

Die Salzlösung im Taschenwärmer ist eine Mischung aus Wasser und Natriumacetat, dem Natriumsalz der Essigsäure. Natriumacetat ist gesundheitlich unbedenklich und steckt unter dem Namen E262a in Lebensmitteln, beispielsweise als Säureregulator und Konservierungsmittel in Konserven oder Backwaren. Natriumacetat kommt in wasserfreier Form als $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ vor. Beim Trihydrat $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind drei Wassermoleküle neben den Natrium- und Acetat-Ionen in das Kristallgitter eingebaut. Die Wassermoleküle bilden ein eigenes Gitter und richten ihre Dipole so aus, dass die Energie des Kristalls minimiert wird.

Beim Erhitzen von reinem Natriumacetat-Trihydrat bis zum Schmelzpunkt bei 58°C löst sich zuerst das Wasser aus dem Kristall (**Abb. 2**). Die intensive Wärme, die der Taschenwärmer verstrahlt, ist großteils auf die latente Wärme in diesem Phasenübergang zurückzuführen. Bei 77°C

tritt ein zweiter Phasenübergang auf, wenn sich wasserfreies Natriumacetat, das Anhydrat, im eigenen Kristallwasser löst. Wie beim Schmelzen tragen auch beim Dissoziieren des Salzes mehrere Terme zur Energiebilanz bei. Zum einen benötigen der Abbau des Ionengitters und das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen in der Lösung Energie. Zum anderen setzt die Anlagerung von Wassermolekülen an die Ionen Hydratationsenergie frei. Diese Terme entsprechen qualitativ dem Volumen- und Oberflächen-term beim Schmelzen. Positive und negative Beiträge sind hier fast gleich groß, sodass die latente Wärme gering bleibt.

Aber dieser Phasenübergang ist entscheidend, um eine übersättigte Lösung herzustellen: Nur wenn sämtliches Salz im Wasser gelöst ist und keinerlei Kristallisationskeime

vorhanden sind, lässt sich die Lösung unterkühlen. Fällt frühzeitig Anhydrat aus der Lösung aus, kann es zur Separation der flüssigen und festen Phase kommen – ohne Phasenübergang zum Trihydrat. Um dies zu verhindern, wird das Trihydrat im Taschenwärmer mit etwas Wasser vermischt und so die Konzentration auf etwa 55 Prozent verringert. Die beiden Phasenübergänge fallen in einem Punkt zusammen, und das Anhydrat bleibt gelöst.

Für die Salzlösung des Taschenwärmers löst man 100 g Natriumacetat-Trihydrat in 10 ml heißem Wasser. Während das Anhydrat bei Raumtemperatur ähnlich gut löslich ist wie Kochsalz, beträgt die Löslichkeit des Trihydrats mit 613 g pro Liter Wasser fast das Doppelte. Da die Löslichkeit mit der Temperatur steigt, lässt sich das gesamte Natriumacetat-Trihydrat in dem Wasser lösen. Beim Abkühlen sinkt die Löslichkeit wieder – zurück bleibt eine übersättigte Flüssigkeit. Hierbei ist es wichtig, die Lösung langsam und ohne Erschütterungen abzukühlen, um die spontane Kristallisation zu vermeiden. Unter Umständen kann die Lösung selbst bei -20°C in diesem metastabilen Zustand verharren, was den Taschenwärmer auch an eisig kalten Wintertagen transportierbar macht.

Ist das Kissen ausgekühlt, lässt sich der Phasenübergang durch Erhitzen im Wasserbad umkehren, und das Kissen ist neu „aufgeladen“. Sollte der Ausflug in die Kälte dann noch andauern, bleibt nur, sich mit einem heißen Getränk von Innen zu wärmen.

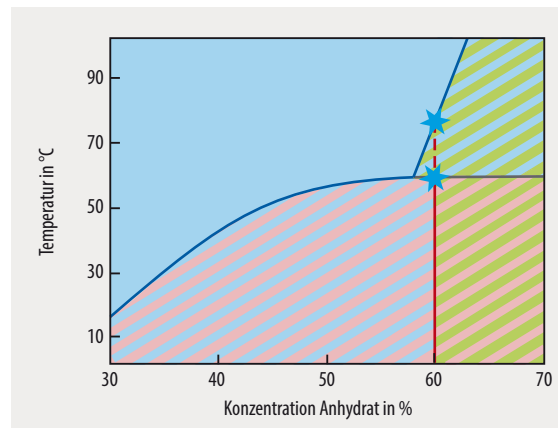


Abb. 2 In der flüssigen Phase sind die Natrium- und Acetat-Ionen im Wasser gelöst (hellblau). Bei niedrigen Temperaturen fällt das Natriumacetat als Trihydrat aus (hellrot), bei hohen Konzentrationen als Anhydrat (hellgrün). Bei einer Konzentration von 60 Prozent (rot) bindet das Kristallgitter des Trihydrats sämtliches Wasser: Das Salz ist trocken. Hier treten zwei Phasenübergänge bei 58°C und 77°C auf (Stern).