

7. Sekundärliteratur

Festschrift zur zweihundertjährigen Jubelfeier der Franckeschen Stiftungen am 30. Juni und 1. Juli 1898.

Halle (Saale), 1898

3. Versuchsreihe.

Nutzungsbedingungen

Die Digitalisate des Francke-Portals sind urheberrechtlich geschützt. Sie dürfen für wissenschaftliche und private Zwecke heruntergeladen und ausgedruckt werden. Vorhandene Herkunftsbezeichnungen dürfen dabei nicht entfernt werden.

Eine kommerzielle oder institutionelle Nutzung oder Veröffentlichung dieser Inhalte ist ohne vorheriges schriftliches Einverständnis des Studienzentrums August Hermann Francke der Franckeschen Stiftungen nicht gestattet, das ggf. auf weitere Institutionen als Rechteinhaber verweist. Für die Veröffentlichung der Digitalisate können gemäß der Gebührenordnung der Franckeschen Stiftungen Entgelte erhoben werden.

Zur Erteilung einer Veröffentlichungsgenehmigung wenden Sie sich bitte an die Leiterin des Studienzentrums, Frau Dr. Britta Klosterberg, Franckeplatz 1, Haus 22-24, 06110 Halle (studienzentrum@francke-halle.de)

Terms of use

All digital documents of the Francke-Portal are protected by copyright. They may be downloaded and printed only for non-commercial educational, research and private purposes. Attached provenance marks may not be removed.

Commercial or institutional use or publication of these digital documents in printed or digital form is not allowed without obtaining prior written permission by the Study Center August Hermann Francke of the Francke Foundations which can refer to other institutions as right holders. If digital documents are published, the Study Center is entitled to charge a fee in accordance with the scale of charges of the Francke Foundations.

For reproduction requests and permissions, please contact the head of the Study Center, Frau Dr. Britta Klosterberg, Franckeplatz 1, Haus 22-24, 06110 Halle (studienzentrum@francke-halle.de)

Temperaturkoeffizient.

Berechnen wir aus den im Anfang für die Leitfähigkeit der reinen Essigsäure gegebenen Zahlen den Temperaturkoeffizienten, so ergibt sich

$$\Delta = 2,74 \%$$

Kohlrausch (Pogg. Ann. 159, p. 240, 1876) findet für Lösungen der Essigsäure in Wasser bei 5% $\Delta = 1,63 \%$, dann ansteigend bei 80% $\Delta = 2,10 \%$, sodaß Wasserzusatz zum Eisessig den Temperaturkoeffizienten mehr und mehr erniedrigt.

Für die Lösungen des essigsauren Kalis ist der Reihe nach gefunden worden

$$\Delta = 2,86 \% \quad 2,95 \% \quad 3,45 \% \quad 3,28 \% \quad 3,48 \% \quad 3,30 \%$$

Die verdünnten Lösungen besitzen einen größeren Temperaturkoeffizienten als die Ausgangslösung, eine regelmäßige Zunahme mit der Verdünnung ist nicht zu konstatieren.

Um den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit dem der inneren Reibung zu vergleichen, entnehme ich für die letztere die Zahlen den Tabellen von Landolt und Börnstein. Für 99,6-prozentige Essigsäure ist:

$$\eta_{20} = 0,01455, \quad \eta_{40} = 0,01035, \quad \eta_{60} = 0,00797.$$

Stelle ich η durch eine Formel zweiten Grades für das Intervall von 20° bis 60° dar, so wird:

$$\eta = 0,02058 - 0,000347 t + 0,00000228 t^2,$$

woraus folgt

$$\eta_{20} = 0,0131.$$

Berechne ich aus η_{20} und η_{20} analog wie für die Leitfähigkeit den Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung, so ergibt sich

$$\Delta(\eta)_{20} = 1,75 \%$$

Dieser Wert ist beinahe nur die Hälfte von dem für die Leitfähigkeit gefundenen. Es liegt also hier ein ganz anderes Verhalten wie bei Wasser, Äthyl- und Methylalkohol vor, bei denen der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für die verdünnten Lösungen mit dem der Zähigkeit des Lösungsmittels fast zusammenfällt.

3. Versuchsreihe.

Die Essigsäure von der Leitfähigkeit 0,0197 bei 19,1° und dem Prozentgehalt 98,708 wurde mit geringen Zusätzen von Wasser versehen und auf ihre Leitfähigkeit untersucht. In das Widerstandsgefäß, das eine bestimmte Menge Essigsäure enthielt, wurde tropfenweise Wasser eingeführt, doch so, daß — abweichend von der zweiten Versuchsreihe, wo eine ungefähre Schätzung vorlag — hier eine ganz genaue Ermittlung des Prozentgehaltes möglich war. Einerseits wurden die abfallenden Tropfen direkt gewogen, andererseits nachträglich die Gesamtmenge der im Widerstandsgefäße enthaltenen Flüssigkeit festgestellt. Die Wägung der Tropfen gelang durch folgende Einrichtung: Ein kleines Glasstöpselgefäß mit außen übergeschliffener Kappe wurde zum Teil mit Wasser gefüllt, in dasselbe tauchte ein schmaler Streifen Filtrierpapier, der durch den Hals des Gefäßes hindurchgeführt war und 2 mm aus demselben hervorragte.

Dieser Papierstreifen ermöglichte eine genaue Auslösung der Tropfen und verhinderte zugleich, daß am äußeren Rande des Gefäßes Wasser herunterfloß, was ja im allgemeinen leicht geschieht. Nachdem ein Tropfen abgefallen war, wurde die äußere Kappe aufgesetzt — der innere Stöpsel wurde nicht verwendet —, und durch Differenzwägung wurde nunmehr eine genaue Bestimmung des in das Widerstandsgefäß durch den Tropfen eingeführten Wassers vorgenommen. Es war nach den einzelnen 6 Tropfen jedesmal im ganzen an Wasser zugebracht:

- 1) 0,0684 g 2) 0,1342 g 3) 0,2020 g 4) 0,2672 g 5) 0,3310 g 6) 0,3960 g.

Als Gesamtmenge wurde nach den Versuchen aus dem Widerstandsgefäße an Flüssigkeit ausgegossen:

$$13,916 \text{ g.}$$

Um den Rest zu bestimmen, der durch Adhäsion zurückblieb, wurde das Widerstandsgefäß gereinigt und getrocknet; darauf wurde eine gewogene Menge Essigsäure eingefüllt und wieder zurückgegossen, der auftretende Gewichtsverlust gab die Menge der im Widerstandsgefäß haftenden Flüssigkeit an. Dieselbe wurde einmal gleich 0,150, ein zweites Mal 0,142, im Mittel gleich 0,146 g gefunden.

Sonach war die Gesamtmenge 14,062 g, mit deren Hilfe der Prozentsatz des Wassergehaltes berechnet wurde. Die Versuche ergaben im Gefäß I bei der Temperatur 19,1° C.

Tropfenzahl . . .	0	1	2	3	4	5	6
Wassergehalt in % .	1,292	1,787	2,255	2,733	3,188	3,629	4,075
Widerstand . . .	75280	54740	42970	35110	29780	25980	23090
Leitfähigkeit . . .	0,0197	0,02706	0,03447	0,04220	0,04973	0,05701	0,06416

Nach dem Vorstehenden wächst die Leitfähigkeit ziemlich proportional dem Wassergehalte. Berechnen wir aus den ersten drei Gruppen die Leitfähigkeit als Funktion zweiten Grades von dem Prozentgehalt an Wasser, so finden wir

$$l = 0,002757 + 0,01184 \cdot p + 0,0009852 p^2.$$

Der Ausdruck besagt, daß für $p = 0$ $l = 0,00276$ sein würde; hieraus zu folgern, daß die wasserfreie Essigsäure eine Leitfähigkeit von 0,00276 hat, erscheint nicht angängig. Einerseits erstreckt sich die Extrapolation über ein nicht unbedeutendes Intervall — von 1,3 % bis 0 % —, andererseits treten bei der Berechnung der Konstanten in der Formel für l Differenzen auf, für die ein geringerer Fehler in der Bestimmung der Leitfähigkeit schwer ins Gewicht fällt: derartige Beobachtungsungenauigkeiten sind aber für solch kleine Leitfähigkeiten nicht ganz zu umgehen.

Jedenfalls läßt sich aus dem Vorstehenden soviel schließen, daß die Essigsäure, deren Leitfähigkeit Kohlrausch gleich 0,0004 bestimmte, ein vorzüglich wasserfreies Präparat war, nicht aber noch einen Wassergehalt von 0,3 % besaß.

Ich setze daher für $p = 0$ $l = 0,0004$ und finde dann unter Benutzung der beiden ersten Reihen (0) und (1) meiner Beobachtungen

$$l = 0,0004 + 0,01498 p - 0,0000368 p^2.$$

Dieser Ausdruck würde die Leitfähigkeit für einen Wassergehalt von 0 % bis 1,8 % darstellen. Setze ich $p = 0,1$, so folgt $l = 0,0019$. Sonach enthielt die Essigsäure der ersten Versuchsreihe noch rund $\frac{1}{10}$ % Wasser; für $\frac{2}{10}$ % würde die Leitfähigkeit sich schon gleich 0,034 ergeben.

Sieht man in den 7 Gruppen die Prozentgehalte an Wasser als Abscissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten an, so ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve, die von der geraden Linie auch bei größerer Zeichnung kaum abweicht; durch Rechnung erkennt man, daß dieselbe zuerst die konvexe, dann die konkave Seite der p -Achse zukehrt. W. C. Dampier Whetam (Phil. Magazin 44, p. 1, 1897) hat mit konzentrierter Essigsäure beginnend Mischungen derselben mit Wasser auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Zwecks Vergleichs mit meinen Ergebnissen habe ich nach seinen Angaben:

Ba Cl₂ Lösung 0,01 normal — 131 Ohm

0,001 „ — 1132 „

unter Benutzung der Zahlen von Kohlrausch (Wied. Ann. 26, p. 165)

0,01 normal — $l = 10,06 \cdot 10^{-8}$

0,001 „ — $l = 1,092 \cdot 10^{-8}$

die Kapazität des Gefäßes und aus den angeführten Widerständen die spezifischen Leitfähigkeiten berechnet — die von ihm in absolutem Maße gegebenen Leitfähigkeiten in spezifische umzurechnen ist mir weder unter Zugrundelegung von 1 Ohm = 1,06 S.E. noch von 1 Ohm =

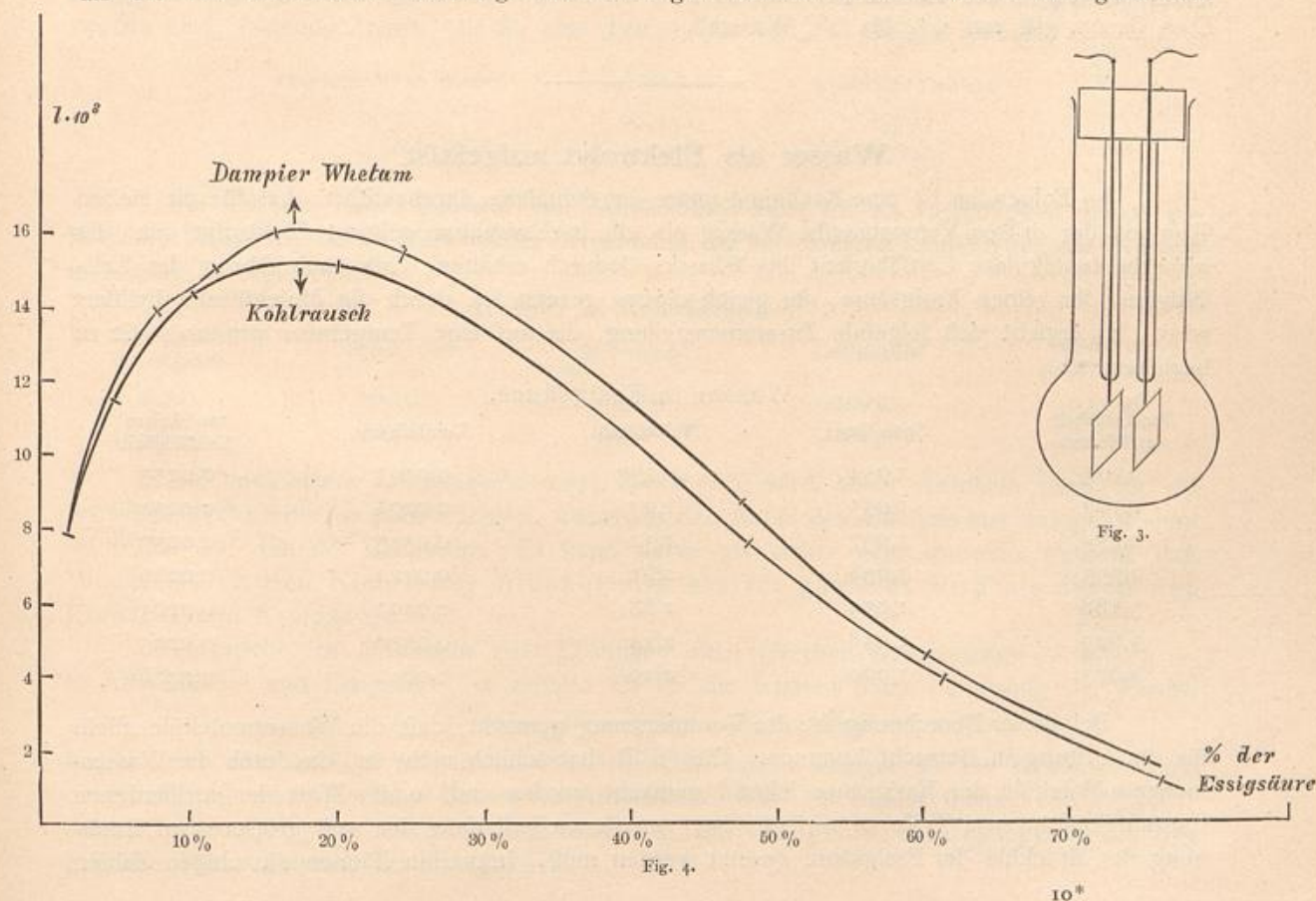
1,063 S. E. gelungen. Die Kapazität ergab sich aus dem zuerst angeführten Werte — 1132 muß ein Druckfehler sein — gleich $1397 \cdot 10^{-8}$ auf Hg^0 bezogen. Danach würde sein:

Von Whetam gegeben Prozentgehalt an Wasser	Widerstand	nach seinen Angaben berechnet $l_{18} \cdot 10^8$ auf Hg^0 bez.
0	100 000 Ohm	0,0132
2,15	45 000 „	0,0293
4,22	24 000 „	0,0549

Zunächst zeigt $l_{18} \cdot 10^8 = 0,0132$ auf Grund der Leitfähigkeit nach Kohlrausch, Cattaneo und mir, daß die Essigsäure noch eine merkliche Menge Wasser enthält, der Prozentsatz des letzteren also nicht gleich 0 zu setzen ist. Doch auch, wenn ich den anfänglichen Wassergehalt schätzungsweise in Rechnung ziehe, sind die Abweichungen der obigen Tabelle meinen Zahlen gegenüber bedeutend. Ich habe daher für drei von Whetam untersuchte Mischungen aus je drei eingrenzenden Beobachtungen von Kohlrausch die entsprechenden Werte berechnet und erhalten:

Prozente der Essigsäure auf 100 Teile der Gesamtlösung	$l_{18} \cdot 10^8$ n. Kohlrausch	$l_{18} \cdot 10^8$ n. Whetam
75,17	1,34	1,61
47,59	7,66	8,67
1,94	8,10	7,84

Die Zahlen von Whetam sind also einmal ziemlich 20% größer, einmal 4% kleiner als die von Kohlrausch. Derartige Abweichungen können in den Worten des genannten



Herrn: „As the object of the investigation was merely to test the general behaviour of the mixtures, no great accuracy was sought, and a simple form of apparatus was sufficient“, ihre Erklärung kaum finden. Ich habe daher das Meßverfahren noch einmal durchgesehen und bemerkt, daß die Form des Widerstandsgefäßes, das in Fig. 3 abgebildet ist, wenig empfehlenswert und die Art, wie es verwendet wurde, unstatthaft ist, wenn nur einigermaßen genaue Resultate erzielt werden sollen.

Die Kapazität des Gefäßes ist verschieden je nach der Höhe, bis zu welcher es gefüllt ist; sie nimmt ab, wenn der Inhalt an Flüssigkeit zunimmt. Derartige Widerstandsgefäße sind daher bei vergleichenden Messungen stets bis zu einer bestimmten Marke zu füllen oder auf Ausguß zu graduieren. Whetam ist aber nach seiner Angabe: „The acid sold as pure was placed in cell Nr. 2 and weighed . . . successive quantities of water were then added“, so vorgegangen, daß er bei verschiedenen Füllungen gemessen hat. Die Zuverlässigkeit der Beobachtungen verdeutlicht die graphische Darstellung in Fig. 4, in welcher die Abscisse den Prozentgehalt an Essigsäure, die Ordinate die Leitfähigkeit auf Hg^0 bezogen und mit 10^8 multipliziert darstellt.

Die Kurve zeigt in sich einige Unregelmäßigkeiten und wesentliche Abweichungen gegenüber derjenigen, die nach Angaben von Kohlrausch gezeichnet wurde. Ich glaube daher von den Werten Whetams absehen zu können und halte die von mir für geringe Zusätze von Wasser zu Essigsäure gemachten Beobachtungen fest, nach denen bis zu 4 % die Leitfähigkeit ziemlich proportional dem Wassergehalte wächst.

Ähnlich liegt die Sache bei der Ameisensäure. Novak (Phil. Mag. 44, p. 10, 1897) hat eine eingehende Untersuchung über dieselbe veröffentlicht und kommt u. a. zu dem Schluss: „Das Ansteigen der Leitfähigkeit ist proportional der Vermehrung des zugefügten Wassers. Dies Gesetz gilt von 1 % bis 6 % Wasser“.

Wasser als Elektrolyt aufgefaßt.

Im Folgenden ist eine Rechnung unter der Annahme durchgeführt, daß für die sieben Gruppen der dritten Versuchsreihe Wasser als ein in Essigsäure gelöster Elektrolyt gilt. Es wird die molekulare Leitfähigkeit des Wassers dadurch erhalten, daß nach Abzug der Leitfähigkeit der reinen Essigsäure, die gleich 0,0004 gesetzt ist, durch die Molekühlzahl dividiert wird. Es ergibt sich folgende Zusammenstellung, die auf eine Temperatur von $19,1^\circ C$. zu beziehen ist:

Wasser in Essigsäure.

Prozentgehalt des Wassers	Spez. Gew.	Molekühlzahl	Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
1,292	1,054	0,757	0,0197	0,0255
1,787	1,055	1,05	0,0271	0,0254
2,255	1,057	1,32	0,0345	0,0257
2,733	1,058	1,61	0,0422	0,0260
3,188	1,059	1,88	0,0497	0,0263
3,629	1,058	2,14	0,0570	0,0265
4,075	1,060	2,40	0,0642	0,0266

Bei dieser Berechnung ist die Voraussetzung gemacht, daß die Wassermoleküle allein für die Leitung in Betracht kommen. Dies trifft thatsächlich nicht zu, da durch die Wassermengen Moleküle der Essigsäure leitend gemacht werden und so der Wert der vorhandenen Leitfähigkeit in zwei Teile zu zerlegen ist, von denen jedenfalls der weit größere auf Rechnung der Moleküle der Essigsäure gesetzt werden muß. Immerhin können die obigen Zahlen