

7. Sekundärliteratur

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

Halle (Saale), 1898

Wasser als Elektrolyt aufgefasst.

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)

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 Moleküllzahl 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.	Moleküllzahl	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

als Maximalgrenze betrachtet werden und in diesem Sinne eine Vergleichung zulassen. Da bis zum Gehalte 0 die Leitfähigkeit sich fast als lineare Funktion des Prozentsatzes darstellt, wie aus den an die dritte Versuchsreihe angeschlossenen Erörterungen hervorgeht, so wird die bei der Molekülzahl 0,757 erhaltene Zahl 0,0255 der molekularen Leitfähigkeit sich nicht wesentlich ändern, wenn die Verdünnung unendlich groß wird.

Stellen wir nach Kohlrausch (Wied. Ann. 26, p. 197, 1885) diesem Verhalten des Wassers in Essigsäure die molekulare Leitfähigkeit der Essigsäure in Wasser gegenüber, so ist bei 0,5 in H_2O gelösten Molekülen Essigsäure die molekulare Leitfähigkeit 19, um dann bei sehr großer Verdünnung bis 1304 anzusteigen.

Die Zahl 0,0255 ist in Vergleich zu 1304 äußerst klein, so daß der Schluss berechtigt erscheint, daß bei den Mischungen von Wasser und Essigsäure in der Hauptsache die Moleküle der letzteren die Leitung vermitteln, während sich Wasser nur mit sehr geringer Wirkung als Elektrolyt bethätigt.

Entnehmen wir weiter einer früheren Zusammenstellung die molekulare Leitfähigkeit des essigsauren Kalis in Essigsäure, so beträgt der Wert derselben für die stärkste Verdünnung ungefähr 15, ist also ungefähr 600 mal so groß als die obere Grenze 0,0255, an welche die molekulare Leitfähigkeit des Wassers in Essigsäure herankommen kann. Hiernach wird vermutlich bei der elektrolytischen Leitung einer Lösung von essigsaurem Kali in Wasser auf das letztere nur ein verschwindender Anteil entfallen.

Wie wir im Vorstehenden Wasser als einen in Essigsäure gelösten Elektrolyten betrachteten, so können wir auch andere Flüssigkeiten als Lösungsmittel ansehen und einer ähnlichen Rechnung unterwerfen. Ich entnehme zunächst einer Arbeit von E. Pfeiffer (Wied. Ann. 25, p. 240, 1885), in welcher Gemische von Wasser und Äthylalkohol auf ihre Leitfähigkeit geprüft worden sind, folgende Zahlen, die für eine Temperatur von 15° Geltung haben.

Prozentgehalt an Wasser	Leitfähigkeit	spezifisches Gewicht
0,72	0,0241	0,797
4,06	0,0258	0,806

Für ein sehr reines Präparat von Äthylalkohol habe ich als Leitfähigkeit 0,0006 gefunden. Bringe ich diesen Wert bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit des Wassers in Abzug, so ergibt sich:

Wasser in Äthylalkohol.

Prozentgehalt des Wassers	Spezif. Gew.	Molekülzahl	Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
0,72	0,797	0,319	0,0241	0,074
4,06	0,806	1,82	0,0258	0,014

Die molekulare Leitfähigkeit 0,074 für 0,72% wird allem Anschein nach für die größeren Veränderungen noch wachsen, wobei auf den Anteil des Alkohols hier weniger kommt als früher auf den der Essigsäure. Es kann daher als sicher ausgesprochen werden, daß Wasser durch den Nichtleiter Alkohol viel aktiver gemacht wird als durch den Elektrolyten Essigsäure.

Vergleiche ich außerdem zwei Lösungen einer gleichen Wassermenge — 0,72% — in Äthylalkohol und Essigsäure, so erhalte ich für die letztere unter Benutzung der Formel

$$l_{19,1} = 0,0004 + 0,01498 p - 0,0000368 p^2$$

$l_{19,1} = 0,011$ oder auf 15° umgerechnet 0,010. Dies macht weniger als die Hälfte der Zahl 0,0241 für die 0,72 prozentige Lösung in Äthylalkohol aus. Es ergibt daher ein Wasserzusatz von 0,72% zu Alkohol eine noch einmal so große Leitfähigkeit als der gleiche Wasserzusatz zu Essigsäure.

Anmerkung. In der citierten Arbeit von E. Pfeiffer findet sich eine merkwürdige Erscheinung bezüglich des Temperaturkoeffizienten von reinem Alkohol. Der Genannte erhält denselben negativ und schließt daraus auf eine metallische Leitung. Dies veranlaßte mich zu einem gelegentlichen Versuche, als ich gerade über sehr reinen Alkohol verfügte. Ein mit dem Alkohol gefülltes Widerstandsgefäß G_1 zeigte — die Brücke ist in 1000 Teile geteilt, die Einstellungszahl wächst mit der Leitfähigkeit —:

1) $x^h 0^m$ bei $14,9^0$ C. die Brückeneinstellung 78 bei einem Widerstand von 100000			
2) $x^h 10^m$ „ $14,9^0$ C. „ 71 „ „			
3) $x^h 20^m$ „ 26^0 C. „ 70 „ „			
4) $x^h 40^m$ „ 19^0 C. „ 60 „ „			
5) $x^h 45^m$ „ 19^0 C. „ 55 „ „			

Das Gefäß G_1 hatte platinirte Elektroden, doch entstand eine ähnliche Reihe in einem Gefäße mit nicht platinirten Elektroden. Aus dem Vergleich der ersten und dritten, sowie der ersten und fünften Ablesung würde ein negativer Temperaturkoeffizient folgen, aus dem Vergleich der dritten und fünften ein positiver. Dies widerspruchsvolle Ergebnis bewog mich, das Gefäß G_1 , nachdem es eine Nacht mit dem Alkohol gestanden hatte, von neuem zu füllen. Es ergab sich — die Kapazität des Gefäßes ist $985 \cdot 10^{-8}$ auf Hg^0 bezogen —

$4^h 30^m$ $T = 14,8^0$ C.	$W = 1120000$ S.E.	$l = 0,000879 \cdot 10^{-8}$
$5^h 25^m$ $T = 33,5^0$ C.	$W = 927000$ S.E.	$l = 0,001063 \cdot 10^{-8}$
$6^h 20^m$ $T = 15,0^0$ C.	$W = 1120000$ S.E.	$l = 0,000879 \cdot 10^{-8}$

Diese Versuchsreihe erscheint sehr zuverlässig, da bei der Umrechnung auf gleiche Temperatur zwischen dem ersten und letzten Versuche nur ein Unterschied von $\frac{1}{5}\%$ auftritt, der für eine Messung derartig großer Widerstände ganz belanglos ist. Es stellt sich scharf heraus, daß der verwendete Alkohol einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, dessen Größe über 1% ausmacht. Bei den unregelmäßigen Versuchen vom ersten Tage sind also sekundäre Erscheinungen — vielleicht an den Elektroden — als Ursache zu vermuten. Es ist zu beachten, daß der untersuchte Alkohol sehr rein ist und eine Leitfähigkeit aufweist, die noch kleiner ist als diejenige, die Pfeiffer für seinen besten Alkohol ($0,00126 \cdot 10^{-8}$) angiebt. Der Schluß auf eine metallische Leitung sehr reinen Alkohols, soweit er sich auf den negativen Temperaturkoeffizienten stützt, fällt damit.

Zum Schluß gebe ich noch eine Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit des Wassers in Ameisensäure als Lösungsmittel; zu Grunde gelegt sind die Beobachtungen von Novak in der bereits angeführten Arbeit. Die Leitfähigkeiten sind durch Interpolation auf 10^0 C. umgerechnet.

Wasser in Ameisensäure.

Prozentgehalt des Wassers	Spez. Gew.	Molekülzahl	Leitfähigkeit	molekulare Leitfähigkeit
0,58	1,22	0,393	1,285	3,27
1,58		1,07	2,787	2,60
2,44		1,65	3,928	2,38
3,31		2,24	5,113	2,28
4,14		2,81	6,287	2,24

In Ameisensäure würde demnach der obere Grenzwert für die molekulare Leitfähigkeit des Wassers erheblich höher liegen als in Essigsäure und Alkohol.