

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XV. Jahrgang 1885.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1886.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr W. von Beetz legte vor und besprach eine Abhandlung:

„Ueber die electricische Leitungsfähigkeit
der Mischungen von Wasser und Alkohol.“
Von Emanuel Pfeiffer.

(Mit 3 Tafeln.)

Eine seit mehreren Monaten in Gang befindliche Experimentaluntersuchung, bei der ich mich mit der Ermittlung der electricischen Leitungsfähigkeiten von sehr schlecht leitenden Electrolyten zu befassen habe, veranlasste mich zur Construction eines Widerstandsgefässes von möglichst kleiner Widerstandscapacität. Der Grund hiezu liegt in dem Umstande, dass ich mich bei den Widerstandsmessungen der bekannten Kohlrausch'schen Messmethode mit alternierenden Strömen bediente, bei der in der Brücke ein Electrodynamometer eingeschaltet ist. Da sich letzteres bekanntlich an Empfindlichkeit mit den Galvanometern nicht messen kann, so tritt bei Messung grösserer Widerstände der Uebelstand ein, dass dieselbe nicht mehr mit der nötigen Schärfe ausgeführt werden kann. Die folglich wünschenswerte Verkleinerung der zu ermittelnden Widerstände erreicht man durch Vergrösserung der Capacität des Widerstandsgefässes.

Das von mir benützte Widerstandsgefäss war in folgender Weise construiert (Fig. 1): Ich nahm zwei Glasröhren von

circa 3^{cm} und 3,6^{cm} äusserer Weite. Das engere Rohr wurde auf eine Länge von 13^{cm} auf der Aussenseite mit einem Platinblech umhüllt und letzteres durch 3 Platindrähte so fest auf die Röhre gebunden, dass eine Verschiebung oder Durchbiegung des Bleches nicht mehr möglich war. Das weitere Rohr wurde im Innern ebenfalls auf eine Länge von 13^{cm} mit einem Platinblech ausgekleidet. Um auch bei ihm eine etwaige Deformation oder Verschiebung unmöglich zu machen, wurde der Durchmesser des Platincylinders dem innern Durchmesser der Glasröhre so genau als möglich gleich gemacht und dann die zusammenstossenden Seitenkanten des Bleches in der Mitte und an beiden Enden mit Silber gelöthet. Sodann wurden die beiden Glasröhren so in einander gesteckt, dass die äussere Platinbelegung P_1 der innern Röhre R_1 und die innere Belegung P der äussern Röhre R einander genau als concentrische Cylinderflächen gegenüberstanden. Die weitere Fertigstellung des Gefässes verdanke ich der Geschicklichkeit des hiesigen Glasbläfers, Herrn Greiner. Die Röhre R_1 wurde oben geschlossen und unten mit der Röhre R zusammengeschmolzen und eine hier nach unten angesetzte kurze Glasröhre in den schweren Messingfuss F eingekittet, um dem so über 30^{cm} hohen, schlanken Widerstandsgefäss die nötige Stabilität zu verschaffen. Die Glasröhre R wurde oben zu einem engeren Hals zusammengezogen und in diesen ein hohler Glasstöpsel G eingeschliffen. Eine kleine Glasglocke H wurde in der aus der Figur ersichtlichen Weise über das geschlossene Gefäss gestülpt, um Staub und andere Verunreinigungen fernzuhalten, die bekanntlich bei manchen schlechtleitenden Electrolyten sehr störend wirken. Die Stromzuleitung geschah durch die eingeschmolzenen Platindrähte D und D_1 , welche oberhalb der Einschmelzstelle durch ein Gummiband B straff an die Röhre gedrückt wurden, um erstere zu schützen.

Ich gehe über zur Bestimmung der Widerstandscapacität

des eben beschriebenen Gefässes. Unter den von Kohlrausch¹⁾ empfohlenen, zur Aichung von Gefässen besonders geeigneten Electrolyten wäre wohl Essigsäure wegen ihres grossen specifischen Leitungswiderstandes am vorteilhaftesten gewesen. Weil ich aber dieselbe nicht in der wünschenswerten Reinheit besass, so wählte ich als Normallösungen Zinkvitriollösung vom specifischen Gewicht 1,285 und Bittersalz vom specifischen Gewicht 1,187²⁾). Mit diesen liess sich aber die Capacität obigen Gefässes nicht direct bestimmen, da in diesem die Widerstände zu gering gewesen wären, um sich genau ermitteln zu lassen. Der Widerstand der Normal-Zinkvitriollösung wäre z. B. in meinem Gefäss bei 18° ca. 0,07 Q. E.

Ich musste auf einem Umweg zum Ziele zu kommen suchen; dies geschah in folgender Weise: Es wurden zwei von Kohlrausch³⁾ angegebene Widerstandsgefässe von grösserer und kleinerer Capacität in Anwendung gebracht. Die beiden Normallösungen wurden zunächst im ersten Gefäss untersucht; die Capacität desselben ergab sich

bei Zinkvitriollösung	$k = 0,001114$
bei Bittersalzlösung	$= 0,001106,$
also im Mittel	$= 0,001110.$

Ich bemerke hierbei nebenher, dass ich vom Zinkvitriol zwei verschiedene Lösungen herstellte. Einmal wurde käuflicher, chemisch reiner Zinkvitriol einigemal umkrystallisiert und dann sofort zur Lösung verwendet, das andere Mal wurde er nach den Vorschriften von v. Beetz mit Zinkcarbonat gekocht und ebenfalls umkrystallisiert. Im letztern Fall erhielt ich für das grosse Gefäss die obige Capacität

0,001114,

im ersteren die Capacität

0,001110.

1) F. Kohlrausch, *Wied. Ann.* 6, p. 49, 1879.

2) l. c.

3) l. c. Tafel I, Fig. 2 und 3.

Der Unterschied zwischen beiden ist also fast unmerklich, was für die Reinheit der von mir angewandten Substanzen spricht. Der obige Mittelwert für die Capacität des grossen Gefässes wurde nun dazu verwandt, um die Leitungsfähigkeit einer nicht ganz reinen Essigsäure zu ermitteln; dieselbe war bei 16°:

$$\lambda_{16} = 0,0000001552$$

und bei einem späteren Versuche

$$\lambda_{16} = 0,0000001555.$$

Mit Hilfe dieser nun bekannten Leitungsfähigkeit der Essigsäurelösung wurde die Capacität des zweiten, kleineren Gefässes bestimmt und ergab

$$k_1 = 0,00001603.$$

In diesem Gefäss liess sich nun ein noch schlechter leitender Electrolyt, eine ganz verdünnte Kochsalzlösung untersuchen von der Leitungsfähigkeit

$$\lambda_{16} = 87,71 \times 10^{-10}.$$

Diese Lösung nun wurde zur Ermittlung der Capacität meines Gefässes angewandt, für das ich bei zwei verschiedenen Versuchen fand

$$\begin{aligned} k_2 &= 0,0000003305 \text{ und} \\ &= 0,0000003302, \text{ im Mittel} \\ &= 0,0000003303. \end{aligned}$$

Diese Capacität wurde ein für alle Mal mit 10^{-10} multipliciert und sind also auch alle in Zukunft anzuführenden Leitungsfähigkeiten in diesem Verhältnis vergrössert.

Bevor ich zur Angabe der von mir erlangten Resultate gehe, muss ich noch einige Bemerkungen vorausschicken. Die Widerstandsbestimmungen wurden, wie ich bereits eingangs erwähnte, nach der Kohlrausch'schen Methode durchgeführt. Ich hatte ebenso wie bei einer früher in diesen

Berichten ¹⁾ erschienenen Abhandlung einen Sinusinductor ²⁾ und ein Dynamometer ³⁾, beide von Kohlrausch construiert, in Verwendung. Die Widerstände wurden wie dort mit einer grossen Siemens'schen Brücke bestimmt.

Da ich vielfach mit reinem Wasser zu thun hatte, so wurden die Bleche meines Widerstandsgefässes nicht platinirt, da die Platinierung die Reinhaltung der Electroden erschwert, um so mehr, als bei der beträchtlichen Grösse meiner Electroden die Möglichkeit der Unmerkbarmachung der Polarisation auch ohne dieses Hilfsmittel vor auszusehen war. In wie weit dies eintraf, illustriere ich am besten durch die nachfolgende kleine Tabelle, in der in der ersten Reihe verschiedene Tourenzahlen des Inductors, in der zweiten die mit denselben gefundenen Widerstände einer Mischung von Alkohol und Wasser, mit einem Alkoholgehalt von ca. 88 Gewichtsprocent bei genau constanter Temperatur aufgeführt werden:

Tabelle I.

Tourenzahl pro Sec.	Widerstand in Q. E.
90	1164,0
103	1163,5
110	1163,4

Bei einer Tourenzahl über 100 sind also die Widerstände von derselben unabhängig, welche Zahl bei meinen Versuchen immer beträchtlich überschritten war.

Bei der bekannten starken Beeinflussung der Leitungsfähigkeit des Wassers durch minimale Verunreinigungen,

1) Pfeiffer, Sitzber. d. k. b. Akad. d. W. 1884. Heft II, p. 293.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelbd., p. 292, 1874.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 15, p. 556, 1882.

die sich auch bei den Mischungen von Wasser und Alkohol zeigte, musste ich Vorkehrungen treffen, die mir Gewissheit gaben, dass sich während der einige Wochen dauernden Versuche die Leitungsfähigkeiten der Bestandteile, aus denen die Mischungen bereitet wurden, nicht merklich geändert habe. Dies geschah, indem Wasser und Alkohol in Gefässen verwendet wurden, in denen sie seit Jahren nur im reinsten Zustand aufbewahrt worden waren. Ich hatte mich durch lange Versuchsreihen überzeugt, dass durch die Aufbewahrung an sich, sowie durch die Manipulationen des Umgiessens u. s. w. die Leitungsfähigkeiten nicht alterirt wurden.

Bei Durchsicht der Literatur fand ich nur einzelne auf mein Thema bezügliche Angaben.

Zunächst erwähne ich eine Stelle einer Abhandlung Herwigs¹⁾, in der er gelegentlich die Leitungsfähigkeit von Wasser, Alkohol und zwei Gemischen aus beiden untersucht, aber zu grosse Zahlen erhält.

Saïd Effendi²⁾ schätzte sehr approximativ das Verhältnis der Leitungsfähigkeit des Alkohols zu der des Wassers und fand für dasselbe den Wert 0,0049.

Nach einer andern Methode findet Oberbeck³⁾ für dieses Verhältnis die Zahl 0,14.

Kohlrausch hat nun in seiner Arbeit „über die electriche Leitungsfähigkeit des Wassers und einiger anderer schlechter Leiter“⁴⁾ einiges Licht in diese widersprechenden Angaben gebracht. Er fand für absoluten Alkohol die Leitungsfähigkeiten 0,3 bis 0,5, für käuflichen absoluten Alkohol 1,8 bis 2,0, was mit den von mir erhaltenen Zahlen, wie aus den späteren Tabellen ersichtlich, gut übereinstimmt. Weiter fand er, dass das Leitungsvermögen von Wasser durch geringen

1) Herwig, Pogg. Ann. 159, p. 65, 1876.

2) Saïd Effendi, C. R. 68, p. 1565, 1869.

3) Oberbeck, Pogg. Ann. 155, p. 601, 1875.

4) Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergzbd. VIII, p. 12, 1876.

Alkoholzusatz sich von 5,2 auf 5,6 erhöhte, sprach jedoch die Möglichkeit aus, dass die Erhöhung auch von Neben-Umständen herrühren könne. In der That stimmt die Beobachtung qualitativ mit den meinigen überein.

Wenn ich nun zur Darstellung meiner Resultate übergehe, so muss ich zunächst auf die Herstellung und Bestimmung der Mischungen eingehen. Unter Procentgehalt ist in Zukunft immer der Gehalt in Gewichtsprocenten verstanden. Der Gehalt der Lösungen an Alkohol wurde aus dem spezifischen Gewicht derselben mit Hilfe der Tabellen von Mendelejeff ¹⁾ bestimmt. Die Ermittlung der spezifischen Gewichte geschah mittelst eines Pyknometers. Die obenerwähnten Tabellen enthalten das spezifische Gewicht der Lösungen bei 15° bezogen auf Wasser von 15° als Einheit. Auf obige Temperatur musste ich meine Wägungen beziehen. Da letztere immer bei nahe 15° ausgeführt wurden, so genügte mir eine annähernde Kenntnis der kubischen Ausdehnung der Lösungen zur Bestimmung der kleinen Correctionsgrösse. Sie wurde ebenfalls aus den Landolt'schen Tabellen ²⁾ entnommen, indem aus den Zahlen Recknagels eine Curve über den Verlauf des Ausdehnungscoefficienten in seiner Abhängigkeit vom Procentgehalt construiert wurde.

Die in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Zahlen für die Leitungsfähigkeit sind aus 2 getrennten Versuchsreihen combinirt; indem einmal von Wasser zu höheren Gehalten aufwärts, das andere Mal vom absoluten Alkohol zu geringeren Gehalten vorgeschritten wurde. Unter absolutem Alkohol verstehe ich den Alkohol, wie wir ihn als völlig rein aus der chemischen Fabrik von Perutz dahier beziehen. Eine spezifische Gewichtsbestimmung ergab den Gehalt desselben an Alkohol in Gewichtsprocenten zu 99,28 ⁰/₁₀₀. Die

1) Landolt u. Börnstein, *phys. chem. Tab.* p. 151.

2) *l. c.* p. 63.

Leitungsfähigkeit bei 15° war circa 2,4, während Kohlrausch wohl auch bei Zimmertemperatur 1,8 bis 2,0 findet. Wie ein Blick auf die später zu beschreibenden Figuren zeigt, fällt die Curve der Leitungsfähigkeit mit abnehmendem Wassergehalt rapid ab und ist also die Differenz durch einen geringen Unterschied der beiden Alkohole im Wassergehalt leicht zu erklären. Da ferner Kohlrausch die Leitungsfähigkeit des wasserfreien Alkohols zu 0,3 — 0,5 fand, so konnte ich auf die weitere Verfolgung der ganz concentrirten Lösungen verzichten und nehme obigen 99,28 % Alkohol als Ausgangspunkt für die verdünnteren Lösungen.

In der folgenden Tabelle No. 2 sind die direct erhaltenen Beobachtungsergebnisse zusammengestellt. Die Columnne d enthält die specifischen Gewichte der Lösungen bei 15° bezogen auf Wasser von 15° , die Columnne p die Gewichtsprocente, die Columnne λ die Leitungsfähigkeiten bei der niedrigeren Temperatur t , die λ_1 dasselbe bei der höheren Temperatur t_1 .

Tabelle II.

d	p	λ	t	λ_1	t_1
1	0	1,355	0,66	1,975	13,62
0,99605	2,14	1,376	0,46	2,077	14,54
0,99082	5,24	1,400	0,64	2,195	14,40
0,98598	8,50	1,385	0,74	2,174	14,15
0,97895	13,96	1,332	0,78	1,991	11,46
0,96838	22,60	1,190	0,80	2,175	15,84
0,96302	26,52	1,160	0,59	1,940	12,84
0,95582	31,19	1,152	0,63	2,222	16,36
0,92873	45,38	1,256	0,72	2,045	12,61
0,91320	52,49	1,373	0,91	2,410	15,60
0,89102	62,20	1,515	0,53	2,542	15,43
0,89078	62,31	1,579	0,80	2,556	14,82
0,87308	69,85	1,727	0,85	2,724	15,46
0,86526	73,12	1,763	0,67	2,792	15,85

d	p	λ	t	λ_1	t_1
0,85572	77,09	1,938	0,93	2,591	11,13
0,84039	83,37	2,039	0,72	2,920	16,12
0,82945	87,59	2,004	0,73	2,760	14,64
0,81831	91,78	1,965	0,84	2,662	14,74
0,80660	95,94	1,966	1,20	2,574	14,82
0,79656	99,28	1,897	1,03	2,419	15,22

Für die meisten obigen Lösungen hatte ich auch noch die Leitungsfähigkeiten für zwei oder drei Zwischentemperaturen bestimmt und es wurde dabei constatirt, dass die Leitungsfähigkeit nicht genau dem Temperaturzuwachs proportional ist.

Durch folgende Gleichungen wurde dann die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur ermittelt.

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

$$\lambda_{t_1} = \lambda_0 (1 + \alpha t_1 + \beta t_1^2)$$

Hier sind 0 , t und t_1 die Temperaturen der Lösungen, λ_0 , λ_t und λ_{t_1} die zugehörigen Leitungsfähigkeiten. Hieraus wurden jedes Mal die Coëfficienten α und β ermittelt. Weitere beobachtete Leitungsvermögen stimmten mit den hieraus berechneten meist sehr gut überein, wie folgendes Beispiel zeigen möge.

Für den Procentgehalt 91,78% fand sich :

$$t = 7,53 \quad \lambda_t = 2,300$$

$$t_1 = 14,74 \quad \lambda_{t_1} = 2,662.$$

In der Nähe von 0° war gefunden $\lambda_{0,84} = 1,965$ und hieraus durch lineare Interpolation mit λ_t

$$\lambda_0 = 1,925; \text{ daraus ergab sich}$$

$$\alpha = 0,02380$$

$$\beta = 0,000149.$$

Eine weitere Leitungsfähigkeit ergab sich direct als

$$\lambda_{10,94} = 2,462, \text{ berechnet} = 2,461.$$

Ich habe die Zahlen für die Mitteltemperaturen und die Werte von α und β nicht angegeben, sondern später die Temperaturcoëfficienten nur mit Hilfe der zwei äussersten angegebenen Temperaturen linear berechnet. Der Coëfficient β zeigt wohl wegen seiner Kleinheit und der daraus entspringenden Ungenauigkeit so starke Schwankungen, dass keine Gesetzmässigkeit zu erkennen war. Nur so viel will ich erwähnen: Derselbe ist für mein reines Wasser negativ, geht dann bei ganz schwachem Alkoholgehalt durch 0 hindurch und ist für alle beobachteten Lösungen positiv. Während also die Leitungsfähigkeit meines reinen Wassers langsamer als der Proportionalität mit der Temperaturzunahme entspräche, anwächst, findet bei sämtlichen alkoholischen Lösungen ein beschleunigtes Wachstum statt.

Aus obiger Tabelle wurden nun die Leitungsfähigkeiten für genau 0° und 15° berechnet. Dies geschah, wenn die beobachteten Temperaturen nicht zu weit von 0° und 15° ablagen, durch lineare Interpolation, bei grösseren Intervallen wurden die Coëfficienten α und β zur Berechnung herangezogen. In der Tabelle III, in welcher die Columnne p wieder die Procentgehalte bezeichnet, sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Columnne $\Delta\lambda$ enthält die mittlere Zunahme des Leitungsvermögens pro Grad innerhalb der beobachteten Grenzen. In der Columnne α ist der Temperaturcoëfficient enthalten, wie er aus den zwei Grenztemperaturen t° und 0° durch die Gleichung folgt:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \alpha_0 t).$$

α_0 ist also die mittlere Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Grad zwischen 0° und 15° dividirt durch λ_0 .

Tabelle III.

p	λ_0	λ_{15}	$\Delta\lambda$	α_0
0	1,323	2,025	0,0478	0,0361
2,14	1,352	2,100	0,0499	0,0369
5,24	1,363	2,230	0,0577	0,0423
8,50	1,341	2,224	0,0588	0,0438
13,96	1,284	2,209	0,0617	0,0481
22,60	1,138	2,120	0,0655	0,0576
26,52	1,122	2,078	0,0638	0,0569
31,19	1,109	2,129	0,0680	0,0613
45,38	1,208	2,224	0,0664	0,0550
52,49	1,309	2,368	0,0706	0,0539
62,20	1,478	2,512	0,0689	0,0466
62,31	1,523	2,568	0,0697	0,0475
69,85	1,669	2,692	0,0682	0,0409
73,12	1,718	2,734	0,0678	0,0395
77,09	1,879	2,839	0,0640	0,0341
83,37	1,998	2,856	0,0572	0,0286
87,59	1,964	2,779	0,0543	0,0276
91,78	1,923	2,675	0,0501	0,0261
95,94	1,914	2,582	0,0446	0,0233
99,28	1,859	2,411	0,0368	0,0198

In Figur 2 sind auf grund dieser Tabelle zwei Curven construiert, die die Leitungsfähigkeiten λ_0 und λ_{15} als Function des Alkoholgehaltes der Lösung darstellen. Dieselben haben den gleichen eigentümlichen Verlauf, dass sie zwei Maxima und ein Minimum besitzen. In Figur 3 ist ebenso die Abhängigkeit des Temperaturcoefficienten α_0 vom Alkoholgehalt graphisch dargestellt. Letztere Curve zeigt im Gegensatz zu den beiden ersten eine grosse Einfachheit, indem sie in der Nähe von 30% ein Maximum hat, das mit dem Minimum der beiden Curven für die Leitungsfähigkeit zusammenzufallen scheint. — Dieselbe Coincidenz des Minimums der

Leitungsfähigkeit mit dem Maximum des Temperaturcoefficienten fand auch F. Kohlrausch¹⁾ für Schwefelsäure.

Zum Zwecke der weiteren Discussion der vorliegenden Thatsachen möchte ich vorausschicken, dass in neuerer Zeit bekanntlich vielfach die electriche Leitungsfähigkeit mit der Reibung in Beziehung gebracht worden ist, welche bei der durch den Strom hervorgebrachten gegenseitigen Verschiebung der Teile des Electrolyten auftritt. Von G. Wiedemann²⁾ wurde zuerst eine derartige Beziehung aufgestellt. Für einige wässrige Salzlösungen fand er innerhalb gewisser Grenzen die Beziehung bestätigt, dass die Leitungsfähigkeit dem Salzgehalt der Lösung p direct und dem Reibungscoefficienten η verkehrt proportional ist. Später hat sich insbesondere Grotrian³⁾ mit dem Zusammenhang zwischen Leitungsfähigkeit und Reibungscoefficienten befasst und namentlich die Analogie zwischen dem Verlauf der Temperaturcoefficienten beider Grössen gezeigt. Kohlrausch⁴⁾ wies auf die Wichtigkeit der verdünnten Lösungen hin, bei denen sich die mechanischen Vorgänge am einfachsten und übersichtlichsten gestalten. Schliesslich möchte ich noch der Arbeit von C. Stephan⁵⁾ Erwähnung thun, der eine Reihe verdünnter Salzlösungen hinsichtlich obiger zwei Grössen untersucht und dabei als Lösungsmittel Mischungen aus Wasser und Alkohol benützt. Er findet folgende Beziehung: Wenn λ die Leitungsfähigkeit und η der Reibungscoefficient einer verdünnten alkoholisch-wässrigen Lösung bei constanter Temperatur mit λ und η , die gleichen Grössen für die wässrige

1) F. Kohlrausch, Sitzber. d. k. b. Akad. d. W. 1875, p. 294.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99, p. 228, 1856.

3) Grotrian, Pogg. Ann. 157, p. 130, 237, 1876 und Pogg. Ann. 160, p. 238, 1877.

4) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, p. 151, 1879.

5) C. Stephan, Wied. Ann. 17, p. 673, 1882.

Lösung mit A und H bezeichnet, dann nähert sich der Ausdruck

$$q = \frac{AH}{\lambda \cdot \eta}$$

mit zunehmender Verdünnung einer Constanten, die von dem gelösten Salz unabhängig ist und nur in Beziehung steht zum Alkoholgehalt der Lösung. Die Constante q ist bis zum Maximum der inneren Reibung (bei 46 Gewichtsprocenten) der Mischungen von Wasser und Alkohol sehr nahe $= 1$; wird dann mit zunehmendem Alkoholgehalt grösser und grösser. Bei den wasserreicheren Lösungen bis herauf zum Gehalt maximaler, innerer Reibung ist also:

1)
$$\lambda = \frac{c}{\eta}$$

oder: bei constanter Temperatur sind unter obiger Bedingung Leitungsfähigkeit und Reibungscoefficient einander verkehrt proportional. Diese Gleichung möchte ich nun auf den mir vorliegenden Fall anwenden.

Es ist bekannt, dass die Leitungsfähigkeit sehr reinen Wassers der in demselben enthaltenen Verunreinigung nahe proportional ist. Unter Verunreinigung verstehe ich etwa die Zahl der in 100 gr Wasser enthaltenen, electrolysirebaren Moleküle und bezeichne sie mit a . Falls obige Proportionalität genau stattfindet, ist Wasser ein Isolator, was wohl ziemlich viel Wahrscheinlichkeit hat. Ich will nun für einen Augenblick annehmen, dass auch die Mischungen von Wasser und Alkohol Isolatoren sind und dass auch hier die Leitungsfähigkeit proportional der Verunreinigung zunimmt, was sich bei meinen Versuchen bestätigte. Dann kann ich den obigen Satz, der sich auf den Fall verdünnter Lösungen bezieht, auch bei meinen Lösungen annehmen. Bezeichne ich analog der Bedeutung der Zahl a für reines Wasser mit b die Verunreinigung des von mir angewandten Alkohols, dann ist

*

die Verunreinigung einer Mischung von p Gewichtsprocent Alkohol

$$= \frac{a(100 - p)}{100} + \frac{b \cdot p}{100} = a + p \cdot \frac{b - a}{100}$$

Dieser Ausdruck ist der obigen Beziehung 1) noch als Factor hinzuzufügen, um auch der Grösse der Verunreinigung Rechnung zu tragen.

Dann erhalte ich

$$\lambda = \frac{c_1(1 + c_2 p)}{\eta} \text{ oder}$$

$$\lambda \cdot \eta = c_1(1 + c_2 p)$$

Mit Worten: Falls obige Annahmen richtig sind, dann muss, wenn ich für eine Reihe von Mischungen die Producte $\lambda \cdot \eta$ bei constanter Temperatur bilde und dieselben in ein Coordinatennetz als Ordinaten mit p als Abscissen eintrage, innerhalb der Gehalte 0% und 46% eine Gerade entstehen. Die Möglichkeit, diese Curve zu construieren, liegt nun in der That für die Temperatur 10° vor, für welche Poisenille¹⁾ die Reibungscoefficienten einer Anzahl Mischungen von Wasser und Alkohol bestimmt hat. Der Gang der Reibungscoefficienten ist ein einfacher: bei 46% Gewichtsprocent, dem Maximum der Contraction, tritt auch ein Maximum der inneren Reibung ein, von hier aus nimmt dieselbe nach geringeren und stärkeren Concentrationsgraden stetig ab. In Figur 3 ist die Curve mit der Bezeichnung $\lambda \cdot \eta$ gezeichnet, um zu zeigen, dass sie erheblich von einer Geraden abweicht.

Schon diese Thatsache deutet nun darauf hin, dass die Annahme, auf die wir bei obiger Betrachtung fussten, nicht richtig ist, nämlich, dass die Mischungen von Wasser und Alkohol Isolatoren sind.

Dass es in der That speciell die Mischung beider Flüssigkeiten ist, die die Leitungsfähigkeit modificiert, sieht

1) Poisenille, Pogg. Ann. 58, p. 437, 1843.

man deutlich, wenn man für die Alkohol-Gehalte, die den drei singulären Punkten der Leitungsfähigkeitscurve entsprechen, ausrechnet, in welchem Zahlenverhältnis die Wasser- und Alkoholmoleküle zu einander stehen. Für das erste Maximum lässt sich wegen der starken Verdünnung ein bestimmtes Zahlenverhältnis nicht angeben. Das Minimum fällt ungefähr auf 30%. Ziemlich genau auf die Stelle fällt der Gehalt einer Mischung aus 1 Molekül Alkohol und 6 Molekülen Wasser, nämlich auf 29,9%. Noch auffallender ist das Zusammentreffen des zweiten Maximums mit einem einfachen molekularen Mischungsverhältnis. Zufällig fällt eine direct beobachtete Lösung von 83,4 mit dem Maximum der Leitungsfähigkeit zusammen und fast auf die gleiche Zahl, nämlich 83,6% fällt das einfache Mischungsverhältnis von 1 Molekül Wasser auf 2 Moleküle Alkohol. Besonders dieses letztere Zusammentreffen halte ich für bedeutsam, es weist mit ziemlicher Sicherheit auf die Thatsache hin, dass wir es bei den Mischungen von Wasser und Alkohol mit Hydratbildungen zuthun haben, also mit wirklichen chemischen Verbindungen, die theils eine grössere, theils eine kleinere Leitungsfähigkeit besitzen, als die Constituenten. Das Minimum der Leitungsfähigkeit λ_0 bei 30% liegt nämlich weit tiefer als die Leitungsfähigkeiten meines Wassers und meines Alkohols.

Dass wir es in vorliegendem Fall mit wesentlich andern Erscheinungen, als bei gewöhnlichen Electrolyten zu thun haben, ergibt sich aus folgendem, hieher gehörigem Umstande. Bei gewöhnlichen Electrolyten, etwa bei wässerigen Salzlösungen, welche Maxima des Leitungsvermögens bei bestimmtem Gehalte zeigen, rücken die Maxima mit wachsender Temperatur nach höheren Gehalten fort, in unserem Falle aber coincidieren die Maxima und Minima bei 0° und 15° ziemlich scharf und sind also an den speciellen Gehalt gebunden.

Ich will schliesslich noch einen Punkt berühren, nämlich den von Grotshian in seiner oben citirten Arbeit gefundenen Parallelismus zwischen dem Temperaturcoefficienten der Fluidität (reciproker Wert des Reibungscoefficienten) und Leitungsfähigkeit. Zu einem Vergleich stehen mir nur drei Zahlen aus der ebenfalls oben citierten Abhandlung von C. Stephan zur Verfügung. Ich stelle in folgender Tabelle dieselben mit den aus meinen Versuchen sich ergebenden Temperaturcoefficienten derselben Lösungen zusammen.

Tabelle IV.

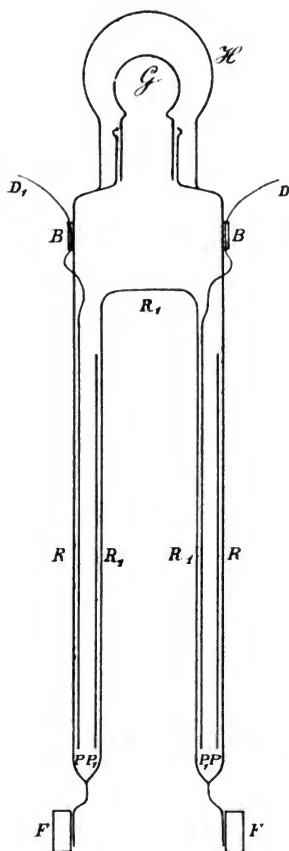
Procentgehalt	$\frac{\Delta f_{16}}{f_{10}}$	$\frac{\Delta \lambda_{16}}{\lambda_{10}}$
35,1	0,0408	0,0377
49,0	0,0403	0,0355
70,0	0,0380	0,0290

Man erkennt allerdings qualitativ einen Parallelismus in beiden Reihen und eine Uebereinstimmung in der Grössenordnung, allein zu einem genaueren Zusammenhalt beider Grössen wären ausführlichere Fluiditätsbestimmungen nötig.

Herr v. Bauernfeind trägt die Resultate einer Abhandlung des Herrn Karl Oertel, Assistenten der k. bayer. Gradmessungs-Kommission vor:

„Astronomische Bestimmung der Polhöhe auf den Punkten Irschenberg, Höhensteig und Kampenwand.“

Dieselbe wird als selbständige akademische Schrift veröffentlicht werden.



(1885. Math.-phys. Cl. 1.)

Fig. 2.

Emanuel Pfaffner

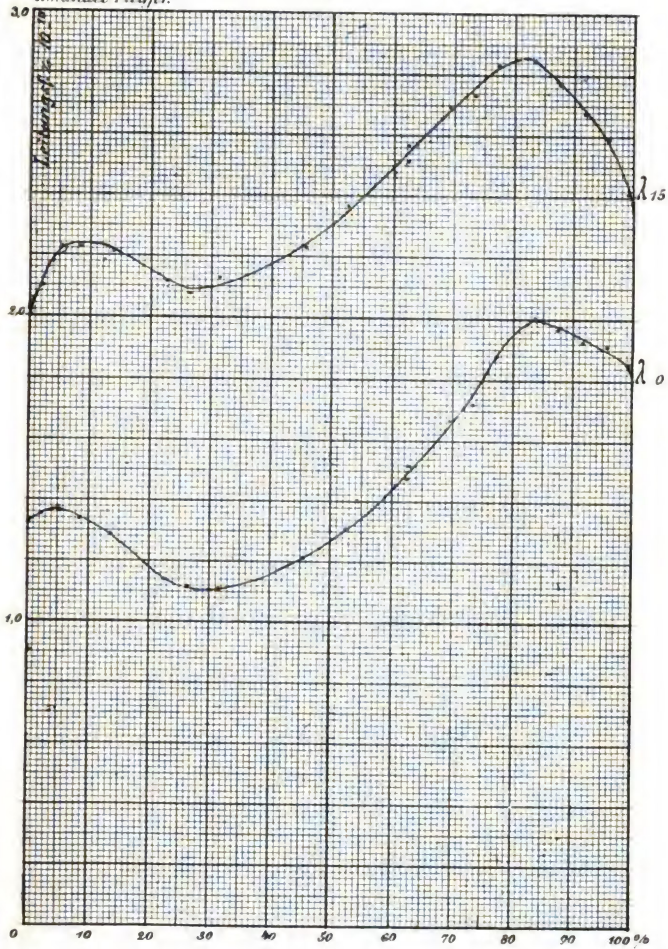
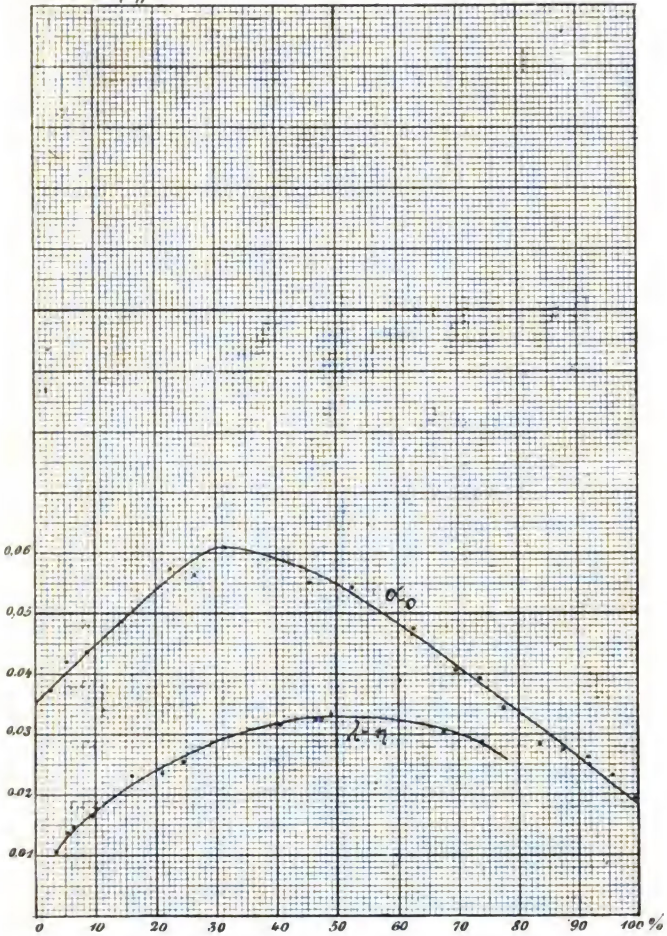


Fig. 3.

Emanuel Pfeiffer.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München](#)

Jahr/Year: 1885

Band/Volume: [1885](#)

Autor(en)/Author(s): Pfeiffer Emanuel

Artikel/Article: [Die electrische Leitungsfähigkeit der Mischungen von Wasser und Alkohol 93-108](#)