VII. *Wechselströme und Electrolyte;*
von Samuel Sheldon.

§ 1. Einleitung.

Zwei wesentlich verschiedene Methoden zur Bestimmung des electrischen Widerstandes von Flüssigkeiten sind in Gebrauch; die eine besteht in der Anwendung von constanten Strömen, die andere von Wechselströmen; die erstere theilt sich in zwei Classen, deren Unterscheidung beruht auf der Abwesenheit einer Polarisation der Electroden oder auf der Annahme, dass diese während der Beobachtungen constant bleibt; die zweite setzt eine in den Resultaten unmerkliche Polarisation voraus. Diese letztere Methode wurde von Prof. F. Kohlrausch eingeführt und ist als die bequemste seitdem die gebräuchlichste geworden.

Die Genauigkeit der so gelieferten Resultate wird aber noch immer von manchen Physikern mit Misstrauen betrachtet. Besonders ist dieses der Fall mit denjenigen, welche die Methode constanten Stromes mit electrometrischer Messung vorziehen.¹⁾

Kohlrausch stellte eine gründliche Erörterung²⁾ an über die Umstände, welche die Genauigkeit der Methode beeinflussen könnten, und controlirte seine Resultate durch experimentelle Versuche. Später verglich Tollinger³⁾ die Resultate von Messungen mit Wechsel- und constanten Strömen und fand, mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler, identische Werthe. Er brauchte Lösungen von verhältnissmässig grosser Concentration. (Verdünnteste war LiCl vom Moleculargehalt 0,5 ca.). Ostwald machte eine ähnliche Versuchsreihe⁴⁾ mit demselben Resultate meistens an organi-

1) Bouty u. Foussereau, Journ. d. Phys. (2) 4. p. 419. 1885.

2) Kohlrausch, Götting. Nachr. 1869. p. 1; 1872. p. 459; Pogg. Ann. 148. p. 149. 1873; Wied. Ann. 6. p. 5. 1879; 26. p. 168. 1885; K. u. Nippoldt, Pogg. Ann. 138. p. 296. 1869; K. u. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 10. 1875.

3) Tollinger, Wied. Ann. 1. p. 510. 1877.

4) Ostwald, Journ. für prakt. Chemie 31. p. 219. 1885.

schen Säuren, weil er vorher viele Messungen von organischen Lösungen mit Wechselströmen angestellt hatte.

Von den genannten Beobachtern ist die Methode der Wechselströme, wenn sie richtig gebraucht wurde, stets einwurfsfrei gefunden worden.

Die Herren Bouty und Foussereau machten ebenfalls eine Vergleichung¹⁾ der beiden Methoden, von dieser Arbeit wollen wir nachher sprechen, § 10.

An concentrirteren Lösungen die Methode noch einmal zu prüfen, würde überflüssig sein. Da bei verdünnten Lösungen einige Umstände sich ändern, und hier noch nicht so zahlreiche Prüfungen vorliegen, so wurde die vorliegende Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch unternommen.

Um den Resultaten eine übersichtliche Gestalt zu geben, beschränkte ich mich nicht auf die blosse Kritik, sondern untersuchte Lösungen von KCl , NaCl , $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$ und $\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$, und zwar von jeder neun verschiedene Concentrationen von $m = 1$ bis $m = 0,0006$, und das Resultat ergab, dass in jedem Falle das Leitungsvermögen mit Wechselströmen bestimmt merklich identisch mit dem mittelst constanter Ströme bestimmten war.

Differentialelectrometer. Bevor ich eine Beschreibung der angewandten Methode gebe, möchte ich einige Versuche erwähnen, den Widerstand der Lösungen mit constanten Strömen electrometrisch mittelst einer Differenzmethode zu messen (s. Fig. 1). Ein constanter Strom wurde durch einen Rheostaten und die zu untersuchende Lösung geschickt. Die letztere befand sich in einem Gefäss, § 3, welches ausser

Fig. 1.

den Hauptelectroden zwei secundäre enthielt, mittelst deren die Potentialdifferenz zwischen zwei festen Punkten der Lösung

1) Bouty u. Foussereau l. c. p. 419 ff. 1885.

gemessen werden konnte. Verbindungen wurden zwischen den zwei Enden des Drahtwiderstandes und zwei auf derselben Seite der Nadel eines Quadrantelectrometers liegenden Quadranten hergestellt. Die zwei secundären Electroden wurden dann mit den zwei übrigen Quadranten verbunden in der Weise, wie es in Fig. 1 angegeben ist.

Wenn der Drahtwiderstand gleich dem der Lösung war, sollte die Nadel in Ruhe bleiben. Praktisch war dieses Resultat nicht zu erreichen. Der Grund liegt in der Unmöglichkeit, die Nadel so einzustellen, dass sie in Beziehung auf die zwei Paar Quadranten genügend symmetrisch ist. Mit dem gebrauchten Electrometer (von Edelmann in München) würde die kleinste Veränderung des Niveaus die ganze Symmetrie verderben. Dies ist zu erwarten, wenn die Höhe des Torsionskopfes über der Nadel (350 mm etwa) berücksichtigt wird. Wenn die beiden Widerstände bei mangelhafter Symmetrie nur einen kleinen Unterschied gezeigt hätten, dann hätte man dies durch Commutiren eliminiren können. Aber mit allen versuchten Anordnungen erreichten die Differenzen zu grosse Werthe.

§ 2. Methode.

Die Methode (s. Fig. 2), welche bei allen im Folgenden angeführten electrometrischen Beobachtungen gebraucht wurde, war ähnlich der von Reinold¹⁾ empfohlenen. Ein constanter Strom wurde hintereinander durch einen Neusilberrheostaten und die zu untersuchende Flüssigkeit geschickt. Die letztere wurde in dasselbe Gefäss wie bei der Differentialmethode eingefüllt. Eine der secundären Electroden der Flüssigkeit wurde mit der Erde verbunden, und die andere mit dem einen Quadrantenpaar des Electrometers. Das andere Paar Quadranten sowohl, wie das Gehäuse des Electrometers wurden zur Erde abgeleitet. Die Nadel ist mittelst einer Säule auf ein hohes Potential geladen und bekommt wegen des Potentialunterschiedes einen Ausschlag. Schaltet man nun anstatt der Lösung einen Drahtwiderstand ein,

1) Reinold, Chem. News 53. p. 153. 1886.

so kann man durch Abgleichen desselben den Ausschlag auf dieselbe Grösse bringen. Der Drahtwiderstand wird dann, die Constanz der Säule vorausgesetzt, dem Lösungswiderstand gleich sein. Durch schnelles und wiederholtes Commutiren wurde eine etwaige Ungleichheit der Electroden sowie eine kleinere Inconstanz der Säulen eliminirt.

§ 3. Apparate.

Das Electrometer war ein Edelmann'sches mit Schwefelsäuredämpfung. Die Nadel hat eine Schwingungsdauer von 13 Secunden, sodass sie, während der schnellen Umschaltung zwischen Draht- und Flüssigkeitswiderstand, keine merkliche Geschwindigkeit gegen die Ruhelage bekam. Die Empfindlichkeit für 1 Volt betrug, bei einem Abstände von 3000 Scalentheilen; 190 Scalentheile. Die Nadel wurde mit einer Beetz'schen Trockensäule von 144 Elementen geladen.

Eine Weber'sche Wippe von Hartgummi diente zur Vertauschung der beiden Widerstände.

Der Siemens-Halske'sche Rheostat, von 0,1 bis 4000 Q.-E., war früher mehrmals calibriert, und seine Normaltemperatur zu 21°, sein Temperaturcoefficient zu 0,0003 bestimmt werden.

Zwei Widerstandsgefässe wurden benutzt, das eine für Lösungen von $m = 1$ bis $m = 0,01$ und das andere von $m = 0,01$ bis 0,0006.

Nr. 1 (Fig. 2) hat eine totale Länge von 200 mm, das Hauptrohr einen Durchmesser von 14 mm, und die zwei grossen

Oeffnungen einen Durchmesser von 44 mm. Die letzteren nahmen die primären Electroden bei den electrometrischen Messungen auf, nachher auch die bei der Bestimmung mit

Fig. 2.

Wechselströmen dienenden, platinirten Electroden von je 30 qcm Fläche. Die Endschenkel enthielten die secundären Electroden, welche in Verbindung mit dem Electrometer, resp. der Erde waren.

Der Gebrauch desselben Gefässes für beide Messungen empfahl sich deswegen, weil so Verunreinigungen der Lösungen beim Umgiessen vermieden wurden. Bei grösserer Verdünnung als $m=0,01$ für die Messungen mit Wechselströmen war Nr. 1 aber nicht zu verwenden, weil, wie bekannt, bei den sehr grossen Widerständen mit den Drahtrollen des Rheostaten ein gutes Minimum nicht zu erreichen ist. Deswegen war ein zweites Gefäss nöthig. Dasselbe ist ein gleiches Becherglas, wie es schon F. Kohlrausch benutzte.¹⁾ Es gelang aber nicht, dieses Gefäss auch für die electrometrischen Messungen brauchbar zu machen, wie später erläutert wird. Folglich wurde Nr. 1 auch für die electrometrischen Messungen der verdünnteren Lösungen benutzt.

Bei dem Gebrauche wurde Gefäss Nr. 1 in ein Wasserbad gestellt und die Temperatur möglichst nahe bei 18° gehalten. Mittelst eines Thermometers ($\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilt), dessen Kugel nahe an dem Gefässe lag, wurde die Temperatur der Lösungen bestimmt.

Die primären Electroden für die Messung mit constanten Strömen bestanden, wie bei Tollinger, aus ebenen Spiralen von Platindraht. Sie wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen, das in einem Hartgummideckel befestigt war. Die secundären Electroden waren von platinirtem Platinblech von je etwa 4 qcm Oberfläche. Sie wurden an Platindrähten befestigt, welche durch zwei Korke gingen, und mit letzteren in die zwei Schenkel des Gefässes eingesetzt.

Die Electroden für die Bestimmungen in beiden Gefässen mit Wechselströmen sowohl, als auch die übrigen Apparate, Brücke, Telephon, Inductor, Thermometer u. s. f. waren dieselben, welche F. Kohlrausch¹⁾ verwendete, die Electroden hatten je 30 qcm in Nr. 1 und 32 qcm in Nr. 2.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 179. 1885.

2) F. Kohlrausch, l. c. p. 179. Fig. 1; Wied. Ann. 6. Taf. I. Fig. 1. 1879; Wied. Electr. u. Magn. 1. p. 477.

§ 4. Einige Umstände.

Polarisation. Bei den ersten electrometrischen Messungen bemerkte ich, dass wegen der unvermeidlichen mangelhaften Isolirung des Electrometers und Commutators oder wegen einer Diffusion der Gasproducte eine kleine Polarisation der secundären Electroden stattfand. Diese Polarisation war keine gewöhnliche, welche mit dem Stromumwenden ihr Vorzeichen sogleich ändert, sondern eine dauernde, die manchmal wochenlang anhielt. Diese wurde zunächst auf ein Minimum gebracht, indem man den secundären Electroden eine grosse Oberfläche gab und den primären Electroden die oben erwähnte Gestalt. Durch die letztere Veränderung wurde die Stromdichtigkeit an den primären Electroden vergrössert¹⁾ und die Polarisation im Hauptkreise schnell zu einem Maximum, der Strom also auf einen constanten Werth gebracht. Dies ermöglichte also eine schnelle Einstellung der Nadel. Wie gross die Polarisation an den secundären Electroden war, konnte man leicht messen.

Nachdem die Widerstände verglichen waren, liess man bei Oeffnung des primären Stromes mittelst Verbindung mit der Erde die Nadel in die Ruhelage kommen. Dann wurde die Lösung eingeschaltet; wenn eine Polarisation vorhanden war, so erhielt die Nadel einen Ausschlag. War der Ausschlag in demselben Sinne wie derjenige bei der Messung, dann war der letztere zu gross. Folglich war der Rheostatenwiderstand zu gross und musste um eine Grösse vermindert werden, welche quantitativ ungefähr gleich Widerstand mal Polarisationsausschlag dividirt durch den Ausschlag bei der Messung war.

Das folgende Beispiel zeigt die Methode. Der Strom wurde zwischen den Beobachtungen jedesmal commutirt. W = beobachteter Widerstand; W_{18° = Widerstand auf 18° reducirt; A = Ausschlag bei der Messung; p = Polarisationsausschlag (+, wenn in entgegengesetztem Sinne wie A); t = Temperatur der Lösung.

1) Tollinger, l. c. p. 511.

NaCl $m = 0,01$.

t	W	A	p	$W + W \frac{p}{A}$	W_{18}°
17,87°	6270	226	+1,5	6312	6292
17,77	6340	200	-1,0	6308	6274
17,70	6300	214	+0,8	6324	6279

Depolarisator. Die Methode genügt nicht, wenn man zu grosses p hat. Es wurde aber bei den meisten Beobachtungen dieser Werthe durch ein einfaches Mittel gleich Null gemacht. Hierzu diente ein „Depolarisator“, welcher aus zwei Platten von Zink und Kupfer auf einem hölzernen Griffe bestand. Durch Anfassen mit der Hand und kurze Berührung mit den secundären Electroden wurde der Werth von p auf einen sehr kleinen gebracht.

Capillarelectrometer. Da diese Correctionen ihre Ursache in der langsamen Einstellung des Electrometers hatten, so wurden Versuche gemacht, das Capillarelectrometer anzuwenden, z. B. die von Claverie¹⁾ und von Chervet²⁾ vorgeschlagenen Formen. Es gelang mir aber nicht, eine ausreichende Empfindlichkeit mit einer raschen Einstellung zu vereinigen.

Unbrauchbarkeit des Gefässes Nr. 2 für die electrometrischen Messungen. Mehrere unbefriedigende Versuche wurden ferner gemacht, um die electrometrischen Messungen der verdünnteren Lösungen im Gefässe Nr. 2 auszuführen. Die primären Electroden bestanden aus kurzen Enden von Platindraht in engen Glasröhren eingeschmolzen. Die secundären Electroden waren von platinirtem Platinblech und wurden in Glasröhren eingeschlossen, deren untere Enden capillar- und spiralförmig ausgezogen waren. Der Zweck der letzteren war, eine Diffusion der electrolytischen Gasproducte, welche Polarisation verursachen konnten, zu vermindern. Obgleich keine Polarisation sich an den Nebenelectroden gezeigt hatte, war doch ein Unterschied bei verschiedenen Messungen mit derselben Lösung vorhanden,

1) Claverie, Journ. de Phys. (2) 2. p. 420. 1883.

2) Chervet, Compt. rend. 97. p. 669. 1883.

welcher mehr als 25 Proc. betrug. Deswegen war es nöthig, die Messungen der verdünnteren Lösungen mit Wechselströmen im Gefässe Nr. 2 auszuführen und mit constanten Strömen im Gefässe Nr. 1. Es ist mir nicht gelungen, den Grund der vorstehend erwähnten Differenzen zu finden.

Luftdämpfung. Um die Fehler, welche von der Schwefelsäuredämpfung kommen konnten (cf. § 9), zu vermeiden, wurden Versuche gemacht, diese durch Luftdämpfung zu ersetzen. Eine hohle, prismatische Nadel wurde über ein passendes Kupferblech gestülpt, welches in dem Gehäuse des Electrometers befestigt war, und bekam dadurch eine Luftdämpfung. Durch diese Abänderung wurde zwar die Empfindlichkeit und die Genauigkeit der Messungen von kleinen Potentialdifferenzen vergrössert. Es gelang aber nicht, die Dämpfung auf diese Weise hinreichend gross zu machen, sodass die längere Zeit, welche nöthig war, bis die Nadel zur Ruhe kam, eine grosse Zunahme der Polarisation der secundären Electroden verursachte. Deswegen wurde sie nicht verwendet.

§ 5. Die Lösungen.

Die Lösungen wurden bereitet durch Verdünnung von Normallösungen mittelst Glaskolben von 380 und 38 ccm, resp. 200 und 200 ccm Inhalt. Verdünnungen grösser als $m = 0,01$ wurden wie in der Arbeit von F. Kohlrausch¹⁾ mittelst zweier Pipetten hergestellt. Wiederholte Messungen der aus den Pipetten ausgeflossenen Mengen von destillirtem Wasser gaben folgende, wie man sieht, sehr constante Resultate:

Pipette A	1,8763	1,8775	1,8776	1,8776	Mittel: 1,8773 ccm,
Pipette B	1,5026	1,5021	1,5026	—	Mittel: 1,5024 „ .

Das Mischen fand im Gefässe Nr. 2 statt und auf folgende Weise, indem man das Gefäss zuerst mit 365 ccm Wasser versehen hatte.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 175.

Zur vorhergehenden Lösung zugesetzte Menge	Concentration der zugesetzt. Lösung $m =$	Resultirende Lösung
$\left\{ \begin{array}{l} 2 A \\ A \\ B \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,01 \\ 0,1 \\ 0,1 \end{array} \right.$	0,000 608
$\begin{array}{l} A \\ B \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,0 \\ 1,0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0,001 009 \\ 0,006 024 \end{array}$

Der Widerstand des Wassers wurde zuerst bestimmt; dann nach dem Herstellen einer Lösung eine Messung mit Wechselströmen im Gefässe Nr. 2 ausgeführt. Dann füllte man die Lösung in das Gefäss Nr. 1 und machte eine electrometrische Bestimmung. Nachher wiederholte man die Messung in Nr. 2, um zu sehen, ob die Lösung sich verändert hat.

In der Regel zeigten die zwei Messungen vor und nach dem Umgiessen in Nr. 2 kleine Differenzen.

Es gibt hier drei Fehlerquellen. Erstens durch das Umgiessen können Verunreinigungen in die Lösungen hineinkommen, welche bei sehr verdünnten Lösungen das Leitungsvermögen merklich beeinflussen können, indem sie im allgemeinen das Leitungsvermögen vergrössern werden. Die Uebereinstimmung der in Nr. 2 gefundenen beiden Werthe controlirt dies, und die Mittelnahme lässt den Fehler hinreichend herausfallen. Zweitens bei dem Zurückgiessen in das Gefäss Nr. 2 bleiben in Nr. 1 die benetzenden Tropfen zurück, und dadurch würde die Berechnung des Leitungsvermögens ein zu kleines Resultat geben, weil die Capacität zu gross in die Rechnung gesetzt wird. Endlich wird, wenn man die nächste Lösung macht, das Leitungsvermögen bei der ersten Bestimmung zu gross, weil die Menge Lösungswasser kleiner ist, als sie sein sollte. Diese Fehler sind aber, wenn man sorgfältig arbeitet, sehr klein.

Der Gehalt der Normallösungen wurde mittelst ihres specifischen Gewichtes¹⁾ bestimmt. Dies war genügend für die Zwecke dieser Arbeit, weil die Frage sich hauptsächlich auf die Vergleichung der Methoden richtet.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 174.

§ 6. Capacitäten.

Fünf Bestimmungen der Widerstandscapacität des Gefässes Nr. I für Wechselströme geben folgende Resultate:

Gebrauchte Lösung	10 ⁷ . Hg-Capacität
Gesättigtes Kochsalz	9898
" "	9861
" "	9879
KCl ($m = 1$)	9850
KCl ($m = 0,5$)	9831
Mittel	9864

Die KCl-Lösungen waren die von Prof. F. Kohlrausch benutzten, und deren Richtigkeit wurde mittelst ihres spezifischen Gewichtes controlirt.

Bei den constanten Strömen wurde die Potentialdifferenz zwischen zwei festen Punkten der Lösung gemessen, und deswegen war die electrometrische Capacität eine verschiedene von der für Wechselströme. Da der Widerstand der gesättigten Kochsalzlösung, mit constanten Strömen gemessen, nur 30 Q.-E. beträgt, konnte man die obigen Lösungen zur Messung der electrometrischen Capacität nicht verwenden. Folglich wurde diese aus den Beobachtungen von KCl und NaCl ($m = 1$ bis $m = 0,01$) berechnet. Das so gelieferte Resultat war 0,000 603 5 (vgl. § 8).

Folgende sind die Bestimmungen der Capacität von Gefäss Nr. 2 bei einer Normalfüllung von 365 ccm.

Gebrauchte Lösung	10 ⁹ . Hg-Capacität
HCl $m = 0,01$	8145
KClO ₃ $m = 0,01$	8159
K ₂ CO ₃ $m = 0,01$	8175
NH ₄ Cl $m = 0,01$	8141
KCl $m = 0,1$	8169
Mittel	8158

Diese Lösungen waren von Prof. Kohlrausch. Das Leitungsvermögen von jeder derselben wurde im Gefässe Nr. 1 bestimmt.

Verschiedene Bestimmungen der Capacität als Function des Flüssigkeitsvolumens gaben sehr regelmässige Differenzen. Die gebrauchten Capacitäten sind in folgender Tabelle angegeben.

m	ccm Lösung	10° Capacität
0 (H ₂ O)	365,0	8158
0,0006	370,7	8054
0,001	372,2	8025
0,006	374,1	7989
0,01	375,6	7964

Der Unterschied für 10 ccm ist ungefähr 2,4 Proc. des Ganzen.

§ 7. Beispiel der Beobachtungen.

Als Beispiel wird hier ein Satz von Beobachtungen an NaCl angeführt. Die erste Reihe gibt den Moleculargehalt m ; derselbe bedeutet die in 1 l der Lösung enthaltene Menge des wasserfreien Salzes in Grammen geteilt durch das Aequivalentgewicht. Die zwei nächsten Reihen geben den Widerstand und die Temperatur bei der Messung mit Wechselströmen und die zwei folgenden dieselben Grössen für constante Ströme. Die zwei letzten geben das Leitungsvermögen bei 18° auf Quecksilber bezogen. Die gegebenen Widerstände sind das Mittel aus drei verschiedenen Messungen und in dem Falle von Wechselströmen mittelst drei verschiedener Vergleichswiderstände. Bei grösserer Verdünnung als $m = 0,05$ ist das Leitungsvermögen des Wassers ($k \cdot 10^{10} = 1,3$ bis 1,8) schon abgezogen. Zur Reduction auf 18° wurden die von Kohlrausch angegebenen Coëfficienten gebraucht.

NaCl.

m	W (wechs.)	t	W (const.)	t	$10^8 \frac{k_{18}}{m}$ wechs.	$10^8 \frac{k_{18}}{m}$ const.
1,0	141,74	18,00°	86,61	18,00°	695,9	696,8
0,5	260,48	18,19	157,4	18,13	754,2	764,4
0,1	1138,3	17,95	696,6	17,95	867,5	867,3
0,05	2191,5	18,14	1346	17,94	897,4	895,4
0,01	10163	18,33	6314	17,78	961,3	960,8
0,01	{ 82,263 83,815	{ 18,26 17,44	6321	17,57	{ 960,7 961,5	963,9
0,00602	{ 135,72 137,76	{ 18,06 17,46	10368	17,65	{ 973,4 972,9	972,0
0,00101	{ 776,60 771,51	{ 17,98 18,23	57610	18,31	{ 1011,2 1010,8	1016,2
0,000608	{ 1286,9 1292,2	{ 17,88 17,64	97039	17,60	{ 1010,2 1012,1	1010,3

§ 8. Resultate.

Die nachstehende Tabelle gibt die Werthe von $10^8 k_{18}/m$ der sämtlichen Beobachtungen. Bei grösserer Verdünnung als $m = 0,01$ sind sie für die runden Zahlen von m interpolirt, auch sind die Schlusscorrectionen¹⁾ von Kohlrausch angebracht, um die Resultate vergleichbar zu machen. Die Werthe von Kohlrausch sind ebenfalls gegeben. Die Resultate sind die Mittelwerthe aus zwei oder drei Sätzen von Messungen.

KCl.

m	$10^8 k_{18}/m$			Const.-Mittel in Proc.
	Wechsel	Constant	Kohlrausch	
1,0	917	913	918	-0,22
0,5	959	959	958	$\pm 0,00$
0,1	1047	1046	1047	-0,05
0,05	1078	1080	1083	+0,09
0,01	1147	1147	1147	$\pm 0,00$
0,01	1147	1147	1147	$\pm 0,00$
0,006	1160	1160	1162	$\pm 0,00$
0,001	1218	1218	1193	$\pm 0,00$
0,0006	1214	1225	1199	+0,45

NaCl.

1,0	695	698	695	+0,22
0,5	756	762	757	+0,40
0,1	865	865	865	$\pm 0,00$
0,05	897	896	897	-0,06
0,01	960	958	962	-0,10
0,005	983	985	982	+0,10
0,01	960	961	962	+0,05
0,006	973	972	976	-0,05
0,001	1009	1015	1008	+0,30
0,0006	1011	1010	1014	-0,05

 $\frac{1}{2}$ MgSO₄.

1,0	272	271	272	-0,18
0,5	331	330	330	-0,15
0,1	474	472	474	-0,21
0,05	532	530	532	-0,19
0,01	721	718	715	-0,21
0,01	720	718	715	-0,14
0,006	778	777	773	-0,06
0,001	945	945	935	$\pm 0,00$
0,0006	973	973	967	$\pm 0,00$

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 184. Die Resultate wurden mit dem Verhältniss des Leitungsvermögens der ursprünglichen Lösung $m = 0,01$

m	$10^3 k_{18}/m$			Const.-Mittel in Proc.
	Wechsel	Constant	Kohlrausch	
1,0	672	672	672	$\pm 0,00$
0,5	736	733	732	$-0,20$
0,1	895	897	897	$+0,11$
0,05	963	963	959	$\pm 0,00$
0,01	1101	1099	1098	$-0,10$
0,005	1142	1142	1143	$\pm 0,00$
0,01	1100	1100	1098	$\pm 0,00$
0,006	1129	1129	1130	$\pm 0,00$
0,001	1200	1199	1207	$-0,04$
0,0006	1219	1216	1220	$-0,12$

Die algebraische Summe der Unterschiede der Resultate der zwei Methoden bei den 38 Sätzen von Beobachtungen beträgt nur $-0,51$ Proc. Das heisst, das Resultat von jeder Messung mit constanten Strömen ist im Mittel $0,013$ Proc. kleiner als jenes mit Wechselströmen. Die Identität der Resultate mit beiden Methoden ist hiernach so vollständig, wie man verlangen kann.

§ 9. Fehlerquellen.

Es soll nun noch gezeigt werden, dass die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Resultate eine sehr befriedigende ist, wenn man die hier in Betracht kommenden Fehlerquellen überlegt, welche unregelmässige Abweichungen bewirken können.

Die Temperatur der Lösungen, welche im Gefässe Nr. 1 untersucht wurden, wurde, wie erwähnt, mittelst eines Thermometers, dessen Kugel nahe am Gefässe lag, bestimmt. Die Wanddicke des Gefässes betrug $1,8$ mm. Nimmt man an, dass zwischen Bad und Flüssigkeit im Rohre eine Temperaturdifferenz von $0,1^\circ$ vorkommen könnte, so würde der entsprechende Fehler im Leitungsvermögen ca. $0,25$ Proc. betragen. Ein Fehler, von einem schlechten Minimum oder

zu jenem der durch Pipetten hergestellten multiplicirt. Dieses Verhältniss betrug bei KCl $1,000$, NaCl $0,998$, MgSO_4 $0,998$ und K_2SO_4 $1,014$. Der letztere Werth ist etwas gross, hat ja aber keinen Einfluss auf die Vergleichung der zwei Methoden.

falscher Einstellung an der Brücke herrührend, könnte bis 0,3 Proc. betragen.

Ein weiterer Fehler in den Messungen mit dem Electrometer kann von der Dämpfung durch Schwefelsäure herrühren. Wenn die Nadel bei einem Ausschlag zur Ruhe gekommen ist, wird sie für eine kleine Veränderung der Potentialdifferenz nicht gleich eine entsprechende Veränderung des Ausschlages geben, und zwar wegen der Zähigkeit der Schwefelsäure. Dies könnte bei sehr kleinen Ausschlägen einen Fehler von 1 Proc. verursachen. Die Ausschläge waren aber bei den meisten Beobachtungen so gross, dass der Fehler nicht mehr als 0,2 Proc. betragen könnte.

Endlich könnte ein Fehler in der Messung der Polarisation der secundären Electroden, welche während der Beobachtungen bestand, bis 0,3 Proc. betragen.

Fehler, welche auf die Messungen mit beiden Methoden einen gleichen Einfluss haben, brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da es sich nur um Vergleiche handelt.

Im allgemeinen darf man sagen, dass die Resultate auf etwa 1 Proc. genau zu erwarten sind. Dieser Grad der Uebereinstimmung findet sich auch in den Resultaten.

§ 10. Bemerkungen über Hrn. Bouty's und Foussereau's Arbeit.

Hier möchte ich einige Bemerkungen über Hrn. Bouty's und Foussereau's Arbeit¹⁾ einschieben, über die von ihnen gefundene bedingte Uebereinstimmung der von beiden Methoden gelieferten Resultate.

Sie fanden, dass, wenn man drei Zweige der Wheatstone'schen Brücke mit je 10 000 Ohm Drahtwiderstand versehen hat, eine Wechselstrommessung von einem gleichen Widerstand in dem vierten Zweige einen Fehler von 7 Proc. zeigte. Vergrössert man jeden Widerstand auf 100 000 Ohm, so steigt der Fehler auf 20 Proc.

Dies kann wohl sein und ist zu erwarten, weil so grosse Drahtwiderstände, sie mögen noch so sorgfältig gewickelt

1) Bouty u. Foussereau l. c. p. 419.

sein, doch eine merkliche Selbstinduction besitzen, oder auch eine electrostatische Capacität, welche ein schlechtes Minimum im Telephon verursachen können. Müssen so grosse Widerstände verwendet werden, so empfiehlt es sich mehr, sie (nach Philipps) aus Bleistiftgraphit auf mattem Glas herzustellen.¹⁾ Ich habe solche Widerstände bis 60 000 Ohm verwendet, und das Minimum war in jedem Falle gut und scharf. Bis die den Graphitwiderständen anhaftende Inconstanz durch andere Anordnungen beseitigt sein wird, ist man freilich für genauere Messungen auf Drahtwiderstände angewiesen. Es ist rathsam, kleinere Stücke zu verwenden. In der Regel bis 2000 sind dieselben gut. Sollte der Ton nicht vollkommen verschwinden, so gibt die Einstellung auf das Minimum immer noch gute Resultate. Man kann dies controliren, wenn man Rheostatenwiderstände verwendet, die ein unvollkommenes Minimum geben.

Weiter ersetzten Bouty und Foussereau die Drahtwiderstände in zwei Zweigen durch „polarisationsfreie Flüssigkeiten“, in dem dritten Zweige durch einen Flüssigkeitsrheostaten²⁾ und in dem vierten durch die zu untersuchende Lösung. In diesem Falle hatten sie „die Genugthuung, ein absolutes Verschwinden des Tones im Telephon zu erreichen“; was allerdings vor ihnen schon viele Beobachter gefunden haben. Aber auch mit dieser Anordnung bekamen sie bei verdünnten Lösungen mittelmässige Resultate, d. h. nicht so gute, wie mit dem Electrometer. Es wird auch ein nach beiden Methoden erhaltenes Resultat in Zahlen mitgetheilt, nämlich das Verhältniss des Leitungsvermögens von $MgCl$ zu dem von KCl vom Gehalt $\frac{1}{1000}$. Während die Messungen mit dem Electrometer sich voneinander nur um 0,3 Proc. unterscheiden, zeigen die zwei Messungen mit Wechselströmen einen Unterschied von 3 Proc. Dass solche Differenzen bei einer solchen Anordnung auftreten können, würde auch ohne diese Zahlenangabe niemand be-

1) Cohn, Wied. Ann. 21. p. 657. 1884.

2) Bouty u. Foussereau l. c. p. 424.

zweifeln. Wenn allerdings die Fehler, die besonders durch Temperaturschwankungen auch in dem aus CuSO_4 -Lösung bestehenden Rheostaten entstehen könnten, vermieden worden sind, so ist es mir unbegreiflich, woher solche Unterschiede stammen.

Um zu sehen, wieviel sich die verschiedenen Messungen mit Wechselströmen voneinander unterscheiden, sei der folgende Satz Beobachtungen mit NaCl angeführt.

NaCl.

m	Vergleichs- widerstand	Temp.	Flüssigkeits- widerstand
0,0006	{ 300	17,88	1289,1
	{ 400	17,88	1289,8
	{ 1000	17,88	1289,9
0,001	{ 300	17,99	779,2
	{ 400	17,98	778,8
	{ 1000	17,98	779,1
0,006	{ 300	17,46	138,97
	{ 400	17,46	138,93
	{ 1000	17,46	139,16
0,01	{ 300	17,42	84,67
	{ 400	17,44	84,69
	{ 1000	17,46	84,67

Diese Reihe ist unter den mir vorliegenden von mittlerer Genauigkeit.

Die Schärfe des Minimums in dem Telephon hängt wahrscheinlich nur ab einestheils von der Länge der Drahtwiderstände, und andererseits von der Electrodenfläche. Dieselbe Lösung $m = 0,005$, welche im Gefässe Nr. 1 ein schlechtes Minimum gab, lieferte ein sehr scharfes in Nr. 2. In der Regel gaben in meinen Gefässen, d. h. mit den von mir gebrauchten Electroden, Flüssigkeitswiderstände, die kleiner als 30 oder grösser als 75 000 Ohm sind, ein schlechtes Minimum. Doch kann man auch in diesen Fällen Messungen machen, welche nicht um 1 Proc. falsch sind. Diejenigen Umstände, welche den Charakter des Minimums beeinflussen können, sind von Kohlrausch¹⁾ zu vollständig beschrieben, um sie hier noch einmal zu erwähnen.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 171.

Es scheint mir nicht wohl thunlich, eine Versuchsmethode, welche Anderen nachweislich gute Resultate lieferte, durch eigene ungünstige Resultate zu kritisiren, und ich zweifle nicht, dass die Verfasser, wenn sie ihre Versuche weiter ausgebildet hätten, ebenso gute Resultate erzielt haben würden.

§ 11. Schluss.

Eine Vergleichung der Bequemlichkeit des Manipulirens nach beiden Methoden, ohne Rücksicht auf die Genauigkeit, muss zu dem Schluss führen, dass die mit Wechselströmen sehr vorzuziehen ist. Hat man einige Gefässe, deren Capacitäten bekannt sind, eine Brücke und einen Inductor, so kann man zu jeder Zeit in wenigen Minuten das Leitungsvermögen irgend einer Lösung bestimmen. Nachdem die Verbindungen einmal gemacht sind, kann man in 5 Minuten ebenso viele Messungen machen.

Die Messungen mit constanten Strömen und dem Electrometer sind weniger einfach; bei der Anordnung von Bouty¹⁾ ist jedenfalls auch die Vorbereitung, besonders die Sorgfalt, die man bei der Reinigung und Füllung der Röhren und Thonzellen nöthig hat, umständlicher.

Man muss der Methode der Wechselströme auch Genauigkeit zugestehen, denn von den vielen, direct verglichenen Versuchen, welche gemacht sind, zeigen keine einen Unterschied, den man nicht zu den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern rechnen würde.

In meiner Arbeit habe ich nun auch für verdünnte Lösungen, bei denen die Frage noch nicht direct behandelt war, gezeigt, dass die beiden Methoden, wenn richtig angewandt, identische Resultate geben.

Hier muss ich die Gelegenheit benutzen, um Hrn. Prof. Kohlrausch meinen herzlichen Dank auszusprechen, der mich im ganzen Verlauf meiner Arbeit mit seiner reichen Erfahrung auf diesem Gebiete thatkräftig unterstützte.

Würzburg, Phys. Inst. Februar 1888.

1) Bouty, Ann. de chim. et de phys. (6) 3. p. 443. 1884.