Hrn. Geheimrath Helmholtz, sowie den Hrn. Assistenten Dr. Hagen und Dr. Hertz für die wohlwollende Unterstützung, die mir bei der Ausführung der Arbeit stets zu Theil geworden ist, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mai 1882.

**IV. *Das electrische Leitungsvermögen
der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure und die
Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure;
von W. Kohlrausch.***

(Hierzu Taf. I Fig. 1 — 6.)

Das electrische Leitungsvermögen der Mischungen von Wasser und Schwefelsäure bietet vor dem anderer Säuren ein erhöhtes Interesse. Aus seinen Aenderungen mit Temperatur und Procentgehalt der Lösungen liefert es nämlich Anhaltspunkte zu einer Anzahl von Schlüssen auf den Zusammenhang zwischen electrischer Leitung, deren Temperaturcoefficienten, Zähigkeit, chemischer Constitution, Erstarrungstemperatur etc.

In eingehender Weise sind Leitungsvermögen und zum Theil Zähigkeit der Schwefelsäure bis zu ihrer Sättigung (H_2SO_4) von F. Kohlrausch¹⁾ und Grotrian²⁾ untersucht worden. F. Kohlrausch kam durch diese und andere Untersuchungen zu dem Schluss³⁾, dass flüssige chemische Verbindungen als solche bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder doch sehr schlecht electrolytisch leiten, und dass bessere Leitung erst durch Mischung verschiedener Verbindungen bedingt wird. Wasser und Schwefelsäureanhydrid (SO_3) bilden nun bekanntlich mehrere nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen, sogenannte Hydrate. F. Kohlrausch hat bereits nachgewiesen, dass den Hydraten $2\text{HO} + \text{SO}_3$ und $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ Minima des Lei-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**. p. 238. 1876.

2) Grotrian, Pogg. Ann. **160**. p. 238. 1877.

2) l. c. p. 270 u. Wied. Ann. **6**. p. 165. 1879.

tungsvermögens entsprechen. Es fragt sich nun, ob, wenn man den Gehalt an SO_3 noch weiter zunehmen lässt, den Zusammensetzungen von Schwefelsäure und Wasser, welche Hydrate ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$; $\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3$ u. s. w.) bilden, sich auch ferner noch Minima des Leistungsvermögens zuordnen.

Ich habe, um diese Frage zu entscheiden, von 96procentiger Schwefelsäure (96% H_2SO_4 ; 78,37% SO_3) beginnend, das Leistungsvermögen in seiner Abhängigkeit vom Procentgehalt und der Temperatur der Lösungen bis über das als Pyroschwefelsäure bezeichnete Hydrat ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$) hinaus verfolgt.

Messungsmethoden.

Die Widerstandsmessung geschah in der Wheatstone'schen Brücke mit Wechselströmen. Als Stromerzeuger functionirte ein durch vier Leclanché'sche Elemente getriebener Helmholtz'scher Schlittenapparat. Beobachtet wurde mit Fernrohr, Spiegel und Scala an einem von F. Kohlrausch construirten Electrodynamometer.¹⁾ Ich übergehe die nach bekannten Grundsätzen getroffene Anordnung der Versuche. Die Fehlergrenze für die Bestimmung der Widerstände lag selten oberhalb 0,1%.

Ganz frei von Selbstinduction fand sich der Rheostat nicht. Unter Zuhülfenahme eines zweiten Rheostaten ergab sich jedoch, dass für die im Mittel angewendete Stromstärke die in der Selbstinduction begründeten Fehler der Widerstände bis zu 100 S.-E. unmerklich waren. Die der grössten Widerstände wurden ermittelt und in Rechnung gesetzt.

Zur Aufnahme der Schwefelsäure dienten Glasgefässe²⁾, (Fig. 6) mit platinirten Platinelectroden, deren Form sich von einer der von F. Kohlrausch³⁾ beschriebenen nur dadurch unterscheidet, dass statt der verschliessenden Stöpsel Hohlschliffe *h* mit capillaren Ausgängen angesetzt waren. Dieselben haben den Zweck, die durch den Strom bei grossen

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

2) Die von mir benutzten Glasgefässe wurden von Hrn. Wiegand in Würzburg angefertigt.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 6. Taf. I Fig. 2. 1879.

Widerständen bedingte beträchtliche Erwärmung der Säure in dem Verbindungsrohr *b* der beiden Flaschen *aa* mehr auf die ganze Masse der Säure zu vertheilen. Man setzte nämlich die eine Capillare durch Kautschukleitung mit einem der Hand des Beobachters erreichbaren Gummiball in Verbindung. Durch einen gelinden Druck auf den Ball wird die Flüssigkeit in der zunächst liegenden Flasche herab und durch das Verbindungsrohr in die andere Flasche getrieben. Mit Nachlassen des Druckes steigt die Flüssigkeit auf beiden Seiten wieder auf die gleiche Höhe. Auf diesem einfachen Wege kann man die Flüssigkeit während der Messung in fortwährender Bewegung erhalten. Um die Luftfeuchtigkeit, die überhaupt das Arbeiten mit den starken Säuren ausserordentlich erschwert, fern zu halten, standen die Capillaren je durch ein Rohr mit anhydriker Phosphorsäure und eines mit Chlorcalcium mit der Aussenluft, resp. mit dem Gummiball in Verbindung.

Die Gefässe mit den Säuren tauchten während der Untersuchung in ein grosses, heizbares Oelbad, welches ebenfalls gerührt wurde. Die Temperatur des Bades wurde an zwei Thermometern mit bekannten Correctionen abgelesen. Ihre Kugeln lagen dicht an dem Verbindungsrohr der Widerstandsgefässe an.

Die Widerstandscapacitäten der Gefässe, d. h. der Widerstand, den sie mit Quecksilber gefüllt haben würden, wurde mit Hülfe einer Lösung von Bittersalz (17,3%) und mit 16,6 procentiger Essigsäure auf Grund der von F. Kohlrausch¹⁾ ermittelten Zahlen bestimmt. Es ergaben sich zu Anfang, im Laufe und zu Ende der Messungen folgende Werthe.

Gefäss Nr. 1.

	I.	II.	III	Datum
$C_2H_4O_2$	0,002 95	0,000 719	0,000 228	20. Nov. 1881
16,6 %	—	0,000 718	0,000 228	16. Mai 1882
$MgSO_4$	0,002 94	0,000 719	0,000 229	22. Nov. 1881
17,3 %	0,002 94	0,000 721	0,000 227	10. Jan. 1882
	0,002 96	—	—	16. Mai 1882

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Phys. 4. Aufl. p. 207.

Bei einem vierten Gefäss, welches für Flüssigkeiten von sehr grossem Widerstande beide Electroden — an ihrem oberen und unteren Ende durch die Glaswand geschmolzen — in derselben Flasche enthielt¹⁾, zeigte sich die Höhe der Füllung von sehr bedeutendem Einfluss auf den Widerstand. Es wurde daher mit Hülfe einer aussen aufgeätzten Millimetertheilung die Abhängigkeit der Widerstandscapacität von der Höhe der Füllung ermittelt.

Nach dem Platiniren der Electroden durch Berühren derselben mit reinem Zink in einer Platinchloridlösung von etwa 1% zeigten die Gefässe zunächst scheinbar starke Aenderungen der Capacität, die auf allmähliche Lösung von Einschlüssen von Platinchlorid oder Chlorzink in dem niedergeschlagenen Platinmohr zu schieben sind. Denn nach sorgfältigem Auswässern und wiederholtem, stundenlangem Durchleiten von Wechselströmen zeigte sich die Capacität völlig constant.

Als wesentlich polarisationsfrei erwiesen sich die Gefässe dadurch, dass sie bei langsamen und schnellen Gänge des Schlittenapparates, sowie bei Anwendung schwacher und starker Ströme²⁾ keine scheinbare Aenderung der Capacität zeigten.

Herstellung und Behandlung der Säuren.

Sämmtliche untersuchte Säuren wurden durch eine Mischung von drei Ausgangssäuren hergestellt. Dieselben enthielten resp. 78,37% SO_3 (96% H_2SO_4), 89,14% SO_3 (109,20% H_2SO_4) (cf. p. 75), und das dritte Ausgangsmaterial war feste, weisse Schwefelsäure, sogen. Schwefelsäureanhydrid (SO_3)³⁾, wahrscheinlich auch noch etwas Wasser enthaltend.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. Taf. I Fig. 3. 1879.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 6. 1879.

3) Ein mit 100 g sogenannter SO_3 gefülltes, von Kahlbaum bezogenes geschlossenes Glasrohr wurde ca. 70 Stunden lang auf etwa 70° erhitzt, aber der Inhalt schmolz nur langsam und partiell (cf. R. Weber, Pogg. Ann. 159. p. 313. 1876) eine grosse Menge gallertartiger Verbindung von SO_3 mit sehr wenig Wasser blieb zurück. Als einmal zufällig die Temperatur des Wasserbades auf 85° stieg, war in kaum einer Stunde alles geschmolzen. Sehr häufig beobachtete ich, dass die bei

Die Procentgehalte der Säuren wurden durch folgendes der chemisch-analytischen Methode an Bequemlichkeit überlegene, an Sicherheit wohl mindestens gewachsene Verfahren ermittelt. Ein Glasgefäß von der in Fig. 1 gezeichneten Form, beiderseits mit Glasstöpseln verschlossen, wird auf der einen Seite mit der zu analysirenden Schwefelsäure, auf der anderen mit Wasser in gewogenen Quantitäten beschickt, sodass beim Mischen etwa 50procentige Säure entstehen muss. Ist die Säure bei Zimmertemperatur fest, so wird durch langsame Destillation des erhitzten Wassers in die mit Eis gekühlte Schwefelsäure in dem festgeschlossenen Gefäß die Säure verflüssigt und sodann durch behutsames abwechselndes Uebergiessen der Säure zum Wasser, des Wassers zur Säure und Kühlen der erhitzten Lösung die völlige Mischung bewirkt. Aus dem spec. Gewicht der Lösung, das theils mit Hülfe eines eingetauchten Glaskörpers, theils mit einem später zu beschreibenden Pyknometer bestimmt wurde, ergab sich aus völlig genügend übereinstimmenden Angaben von F. Kohlrausch und von Bineau der Procentgehalt der Mischung und daraus rückwärts der der Ausgangssäure.

Verschiedene nach dieser Methode ausgeführte Analysen derselben Säuren differirten nie um mehr als 0,1 Proc. Wiederholt wurde zur Controle der Procentgehalte die Methode der Fällung der Säure als BaSO_4 herangezogen. Die Unterschiede der Bestimmung nach der obigen Mischungsmethode und der directen Analyse blieben ebenfalls fast immer unterhalb 0,1 Proc. des Gehaltes an H_2SO_4 .

In den Tabellen über Procentgehalte habe ich die zweite Decimale deshalb noch angegeben, weil sie bei einigen aus der Mischung zweier benachbarten Säuren in bekanntem Verhältniss — ohne nochmalige Analyse — berechneten Procentgehalten für die relativen Werthe von Bedeutung sind.

Mit wenigen Ausnahmen stiessen die Säuren je nach

etwa 68° in der Flüssigkeit schwimmende Gallerte bei höherer Temperatur untersank, bei niederer wieder an die Oberfläche emporstieg. Erstarren der völlig geschmolzenen Masse erfolgte bei Zimmertemperatur erst im Laufe längerer Zeit.

dem Procentgehalt mehr oder weniger dichte Nebel aus, welche bekanntlich durch Abgabe von SO_3 und Ueberführung derselben an feuchter Luft in H_2SO_4 entstehen. Da sie das Arbeiten mit dem äusserst hygroskopischen Material sehr erschwerten, auch beim Umgiessen der Säuren den Procentgehalt wesentlich hätten verringern können, wurde alles Umfüllen der Säuren mittelst eines mit Glashähnen verschliessbaren Gifthebers bewerkstelligt.

Dass sämmtliche Hähne und Schliffe ohne Fettdichtung, dass die Widerstandsgefässe und Glasflaschen stets nur auf das sorgfältigste getrocknet zur Verwendung kamen, dass die Säuren immer gut mit Glasstöpseln verschlossen unter dem Exsiccator aufbewahrt wurden, brauche ich kaum zu erwähnen.

Eine Anzahl der Säuren enthielten etwas schweflige Säure. Um mich davon zu überzeugen, ob von derselben ein Einfluss auf das Leitungsvermögen zu befürchten sei, sättigte ich einige der Säuren mit schwefliger Säure durch dauerndes Einleiten derselben, fand aber nur eine unwesentliche Abnahme des Leitungsvermögens.

Beobachtungen und Resultate.

Die Beobachtung geschah meistens nach dem bekannten Interpolationsverfahren, bei welchen aus zwei Einstellungen, die zu zwei dem wirklichen Widerstand beiderseits benachbarten Werthen gehören, und dem beobachteten Nullpunkt der Widerstand berechnet wird. Ausnahmsweise wurden bei hohen, rasch sich ändernden Temperaturen abwechselnd Temperatur und Widerstand in ihrem Gange verfolgt.

Die Grenzen der Temperaturen, innerhalb deren beobachtet wurde, waren sehr verschieden;¹⁾ stets wurden aber mindestens drei Beobachtungen für dieselbe Säure bei nahe bei 18° gelegenen Temperaturen gemacht. Zum Theil war auch den Messungen bezüglich der Temperatur eine untere Grenze durch Erstarren der Säuren gesetzt. Jedoch gelang es meistens, durch langsames Abkühlen der frisch in die

1) cf. Tabelle I. p. 75.

Widerstandsgefäße eingegossenen Säuren dieselben bedeutend zu überschmelzen. Waren sie aber einmal im Gefäß erstarrt gewesen, so wurden die wieder geschmolzenen Säuren meist schon bei höherer Temperatur fest.

Im Folgenden habe ich die Säuren geordnet nach wachsenden Procentgehalten mit ihren Hauptconstanten tabellarisch zusammengestellt. In der Tabelle I bedeutet $k_{18} \cdot 10^8$ das auf Quecksilber von 0° bezogene Leitungsvermögen der Säure bei 18°, multiplicirt mit 10^8 ; α ist der Temperaturcoefficient erster Ordnung für 18°, β der Temperaturcoefficient zweiter Ordnung, sodass das Leitungsvermögen bei der Temperatur t sich darstellt als:

$$k_t = k_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2].$$

Um den Ueberblick über den Procentgehalt der Säuren zu erleichtern, gebe ich sowohl die Gehalte an SO_3 als die zugehörigen an H_2SO_4 an. Die über 100 hinausgehenden Procentzahlen der letzteren Columnne bedeuten, dass man der Säure den 100 übersteigenden Betrag der Procentzahlen an Wasser zusetzen müsste, um sie ganz in das Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ umzuwandeln.

Tabelle I.

Nr.	% SO_3	% H_2SO_4	$k_{18} \cdot 10^8$	α	β	Temp.- Grenzen
1	78,37	96,00	877	0,025	0,00020	17—44°
2	79,08	96,87	790	0,028	—	15—22
3	79,26	97,09	750	0,028	—	17—19
4	79,33	97,18	773	0,027	—	14—19
5	80,34	98,42	553	0,027	0,00022	15—38
6	80,88	99,08	337,4	0,028	—	17—19
7	81,17	99,44	199,0	0,028	0,00021	16—40
8	81,29	99,58	147,2	0,029	0,00025	14—36
9	81,35	99,66	100,3	0,032	—	16—19
10	81,42	99,74	80,0	0,037	0,00040	15—37
		Minimum				
11	81,48	99,75	74,6	0,040	—	15—19
12	81,45	99,78	82,3	0,036	—	15—22
13	81,46	99,79	109,0	0,031	—	13—18
14	81,47	99,80	104,0	0,032	0,00084	14—34
15	81,55	99,90	132,5	0,031	0,00030	15—38
Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$			81,63%	SO_3		

Nr.	% SO ₃	% H ₂ SO ₄	$k_{18} 10^8$	α	β	Temp.- Grenzen
16	81,75	100,14	175,0	0,030	0,00026	16—37°
17	81,80	100,21	185,6	0,030	—	14—37
18	81,96	100,40	202,2	0,031	0,00020	16—46
19	82,15	100,63	222,2	0,033	—	17—19
20	82,53	101,12	251,8	0,031	—	13—21
21	82,69	101,30	257	0,031	0,00019	18—35
22	83,33	102,08	270	0,031	0,00020	16—38
		Maximum				
23	84,51	103,53	253	0,032	0,00023	16—41
24	86,21	105,61	129,0	—	—	18
25	87,84	107,61	86,8	0,039	0,00042	17—39
26	88,32	108,19	60,5	0,040	—	16—19
27	88,73	108,7	43,2	0,047	0,00050	16—42
28	88,85	108,85	38,0	0,049	0,00055	9—49
29	89,14	109,20	33,2	0,050	0,00057	21—45
30	89,58	109,74	23,6	0,054	0,00065	17—55
31	89,83	110,04	17,65	0,054	0,00065	17—40
		Hydrat H ₂ O + 2SO ₃	89,89%	SO ₃		
32	90,11	110,38	13,05	0,056	0,00077	16—40
33	90,67	111,20	7,18	0,0614	0,00091	16—40

Um ausserdem einen Ueberblick zu geben, inwieweit die aus den vorstehenden Temperaturcoefficienten berechneten Leitungsvermögen mit den beobachteten in Einklang stehen, gebe ich, um nicht durch Anführung aller Beobachtungen zu ermüden, eine bestimmte Auswahl aus den beobachteten Werthen. In der nachfolgenden Tabelle II finden sich die berechneten Werthe der Leitungsvermögen für die in der Gesamtfolge mit den Nummern 1, 8, 15, 22, 29, 33 bezeichneten Säuren.

Tabelle II.

Temp.	$k \cdot 10^8$		Fehler in %	Temp.	$k \cdot 10^8$		Fehler in %
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
Nr 1. 96,00% H ₂ SO ₄				Nr. 8. 99,58% H ₂ SO ₄			
$k_{18} 10^8 = 877$; $\alpha = 0,025$; $\beta = 0,00020$				$k_{18} 10^8 = 147,2$; $\alpha = 0,029$; $\beta = 0,00025$			
17,0°	854,5	854,9	+0,05	14,15°	130,7	131,3	+0,46
18,88	888,4	885,5	-0,33	18,5	149,5	149,3	-0,13
18,42	884,4	886,5	+0,24	21,8	163,9	163,9	±0,00
21,7	959,3	960,3	+0,10	30,0	204,1	203,7	-0,20
30,8	1198	1187	-0,92	36,3	240,1	237,6	-1,04
37,3	1368	1365	-0,22				
43,7	1564	1558	-0,37				

Temp.	$k \cdot 10^3$		Fehler in %	Temp.	$k \cdot 10^3$		Fehler in %
beob.	berechn.			beob.	berechn.		
Nr. 15. 99,90% H_2SO_4				Nr. 29. 109,20% H_2SO_4			
$k_{18} 10^3 = 132,5; \alpha = 0,031; \beta = 0,00030$				$k_{18} 10^3 = 33,2; \alpha = 0,050; \beta = 0,00057$			
14,5°	118,2	118,6	+0,34	21,35°	39,00	38,97	-0,08
17,4	129,5	130,1	+0,46	23,5	42,88	42,90	+0,04
20,2	141,3	141,7	+0,29	25,7	47,12	46,72	-0,85
22,7	153,4	152,7	-0,47	29,2	54,03	54,17	+0,26
27,5	175,2	175,1	-0,06	34,6	66,62	65,98	-0,97
33,4	205,0	205,1	+0,05	39,4	78,52	77,87	-1,46
38,3	233,9	232,3	-0,69	44,7	94,82	91,03	-4,00
Nr. 22. 102,08% H_2SO_4				Nr. 33. 111,20% H_2SO_4			
$k_{18} 10^3 = 270,1; \alpha = 0,031; \beta = 0,00020$				$k_{18} 10^3 = 7,19; \alpha = 0,0614; \beta = 0,00091$			
15,7°	250,7	251,1	+0,16	16,3°	6,45	6,45	$\pm 0,00$
16,1	253,7	254,4	+0,28	17,7	7,09	7,05	-0,56
17,1	262,5	262,6	+0,04	19,0	7,58	7,63	+0,66
20,15	287,9	288,4	+0,18	22,2	9,09	9,11	+0,22
23,4	317,5	316,8	-0,22	25,2	10,69	10,69	$\pm 0,00$
28,7	364,6	365,9	+0,36	26,9	11,53	11,62	+0,08
34,6	420,8	423,7	+0,69	33,1	15,52	15,34	-1,16
37,9	461,7	458,1	-0,78	40,4	20,98	20,84	-3,05

Die bei höheren Temperaturen vorwiegenden negativen Vorzeichen der Fehler der beobachteten gegen die berechneten Werthe, die auch in den hier nicht mitgetheilten Beobachtungsreihen sich vorfinden, scheinen darauf hinzuweisen, dass sich bei Einführung nur zweier Temperaturcoëfficienten die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Temperatur mit um so weniger Anschluss an die Beobachtungen darstellen lässt, je kleiner das Leitungsvermögen selbst, d. h. (cf. p. 81) je grösser seine Aenderung mit der Temperatur überhaupt ist.

Zunächst sehen wir aus der Tabelle I¹⁾ dass das Leitungsvermögen der Schwefelsäure für 18° von 78,37% SO_3 (96% H_2SO_4) bis 81,43% SO_3 (99,75% H_2SO_4) schnell abfällt, ebenso schnell zuerst bei weiter zunehmender Concentration wieder ansteigt, ein Maximum bei etwa 83,3% SO_3 (102% H_2SO_4) erreicht, um weiterhin abermals ziemlich steil abzufallen. Bei 88,7% SO_3 (108,7% H_2SO_4) wird die Curve allmählich flacher, zeigt aber bei 89,9% SO_3 (110,11% H_2SO_4) — derjenigen Con-

1) cf. Curve für 18° ausgezogen, Fig. 2.

centration, welche der reinen Pyroschwefelsäure entspricht — kein Minimum weiter, sondern das Leitungsvermögen scheint sich von da an continuirlich der Null zu nähern. Wie für das Hydrat $3\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ von F. Kohlrausch nachgewiesen wurde, finden also auch für die möglichen Hydrate¹⁾ $\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3$; $\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_3$ u. s. w. keine Minima des Leitungsvermögens statt.

Ich finde das Minimum des Leitungsvermögens in der Nähe des Hydrates $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ zu $k_{18} 10^8 = 74,6$, während F. Kohlrausch es zu 80 bestimmte. Jedenfalls leitet schon die nahe gesättigte Schwefelsäure mehr als 92 mal schlechter als die am besten leitende Lösung der Schwefelsäure in Wasser ($k 10^8 = 6914$). Für das zwischen Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure gelegene Maximum erreicht das Leitungsvermögen wieder einen Werth von 270, um dann bis zur Pyroschwefelsäure auf ca. 16 zu sinken. Das ist kaum mehr als der fünfte Theil des Werthes für das erstere Minimum (H_2SO_4); und der geringste beobachtete Werth des Leitungsvermögens [$k 10^8 = 7,2$ für $90,67\%$ SO_3 ($111,2\%$ H_2SO_4)] ist nur etwa der 1000. Theil des ersten oder der 38. Theil des zunächst liegenden Maximums.

Am ausgeprägtesten und merkwürdigsten ist das Minimum des Leitungsvermögens bei dem auch chemisch am besten charakterisirten Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$. Der Werth für dk/dp macht hier einen Sprung; es liegt — wenigstens für die doch möglichst eng gezogenen Grenzen der Beobachtung — eine Unstetigkeit vor in der Curve, die die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Concentration darstellt.

Wenn wirklich den flüssigen chemischen Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur kein Leitungsvermögen zukommt, so liegt in dieser Unstetigkeit gar nichts Befremdendes. Wir können die vorliegende Thatsache einfach so aussprechen: „Das reine Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ hat ein äusserst geringes Leitungsvermögen, welches aber schon bei sehr geringen Zusätzen von Wasser oder Schwefelsäureanhydrid bedeutend zunimmt.“ Dann

1) R. Weber, Pogg. Ann. 159. p. 313. 1876.

ergibt sich schon aus der fast allgemein beobachteten Thatsache, dass man bei Zusatz eines löslichen Mittels zu einer einfachen chemischen Verbindung (z. B. Salze oder Säuren zu Wasser) ein verzögertes Anwachsen des Leitungsvermögens erhält¹⁾ die Nothwendigkeit einer Unstetigkeit ähnlich der hier beobachteten. Wir haben es eben mit zwei verschiedenen Curven zu thun, die beide ihren Ursprung in dem Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ haben. Dass hier eine so ausgeprägte Spitze in der Curve sich zeigt, hat seinen Grund nur in der ausserordentlichen Zunahme des Leitungsvermögens bei den geringsten Zusätzen von Wasser oder anhydrischer Säure. Es wächst schon auf das Doppelte des Minimums an bei Hinzufügen von nur etwa 0,17% H_2O oder andererseits von etwa 0,25% SO_3 , eine Empfindlichkeit, die wohl nur von der des reinen Wassers noch übertroffen wird. Ein ähnliches Verhalten finden wir weder bei dem Hydrat $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ noch bei $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$.

Wie schon F. Kohlrausch constatirte, fällt das Minimum des Leitungsvermögens nicht genau mit dem Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ zusammen, und soweit ich dem Augenschein nach urtheilen konnte, findet es für diejenige Concentration statt, bei der die Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur zu rauchen, d. h. sich zu dissociiren beginnt.²⁾ Bekanntlich lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ gar nicht darstellen³⁾, sondern ehe die letzten Spuren von Wasser verschwinden, spaltet sich schon ein geringer Theil des Hydrates in seine Componenten H_2O und SO_3 , welche dann zur Entstehung anderer Hydrate Anlass geben. Liesse sich im flüssigen Zustande das betreffende Hydrat ohne Dissociation wirklich erhalten, so müsste sich ein noch weit geringeres Leitungsvermögen finden. Je niedriger aber die Temperatur ist, d. h. je geringer die disso-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**. Taf. V. 1876. — Wied. Ann. **6**. Taf. I. 1879.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**. p. 247. 1876.

3) Marignac, Ann. d. chim et de phys. **39**. p. 184. 1853. — Dittmar, Zeitschr. f. Chem. **13**. p. 1. 1870. — Pfaundler daselbst p. 66.

ciirten Mengen sind, desto näher muss jedenfalls das Minimum des Leitungsvermögens mit dem reinen Hydrat zusammenfallen. Einen experimentellen Beweis dieses Schlusses aus meinen Beobachtungen herzuleiten, ist deshalb nicht thunlich, weil die dissociirten Mengen der Säure nur sehr langsam mit der Temperatur wachsen, also eine entsprechend langsame Annäherung des Minimums für k mit abnehmender Temperatur an die Concentration des reinen Hydrates zu erwarten ist. Um eine solche zu constatiren, müssten aber einmal mehr Beobachtungen vorliegen und diese in weiteren Temperaturgrenzen angestellt sein, ferner aber die Procentgehalte meiner Lösungen, absolut genommen, und die Temperaturcoëfficienten genauer bekannt sein.

Die auskrystallisirten Säuren leiteten durchweg sehr schlecht, und soweit sich das beurtheilen liess, um so schlechter, je geringer die Flüssigkeitseinschlüsse waren, sodass diesen wohl der geringe und unregelmässig veränderliche Rest des Leitungsvermögens nach dem Festwerden der Säuren zuzuschreiben ist. Es zeigten z. B. die langsam erstarrten

Säuren Nr. .	28	29	30	32
bei d. Temp.	17°	16°	17°	18°
ein $k \cdot 10^8$. .	6,0	4,3	0,2	0,27

Je allmählicher die Krystallisation erfolgte, um so geringer war stets das Leitungsvermögen der festen Säuren. Bei beschleunigter Krystallisation zeigte z. B. die Säure Nr. 28 ein $k \cdot 10^8 = 8,6$.

Eine Erscheinung, die mit der Dissociation der Säuren und dem Verdampfen von SO_2 an der Oberfläche zusammenhängen dürfte, will ich noch kurz erwähnen. Wenn beim Umfüllen mittelst Heber gelegentlich kleine Luftblasen an der Oberfläche der Säuren sich bildeten, so hielten sie sich eine Zeit lang bei den nicht rauchenden Säuren, während sie sofort zerplatzten, sobald die Flüssigkeit auch nur spurenweise rauchte.

Die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Temperatur.

$$k_t = k_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2].$$

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Temperaturcoëfficienten der Säuren, auf welches auch schon F. Kohlrausch¹⁾ aufmerksam gemacht hat. Beide Coëfficienten zeigen sich nämlich in weit höherem Grade von dem Leitungsvermögen als von dem Procentgehalte der Säuren abhängig. Je kleiner das Leitungsvermögen, desto grösser sind stets die beiden Temperaturcoëfficienten. Um davon ein übersichtlicheres Bild zu geben als es die Tabelle I p. 75 zu geben vermag, habe ich in Fig. 3 und 4 die Coëfficienten α (ausgezogen) und β (punktirt) in Coordinatennetze eingetragen. In Fig. 3 bilden die Procentgehalte, in Fig. 4 die Leitungsvermögen die Abscisse, und für β ist der Maassstab in den Ordinaten 100 mal so gross als für α . Man sieht sofort, dass ein bei weitem engerer Zusammenhang zwischen Leitungsvermögen und Temperaturcoëfficienten, als zwischen letzteren und den Procentgehalten der Säuren besteht. Es sind nämlich bei gleichem Leitungsvermögen, unabhängig vom Procentgehalt, die Temperaturcoëfficienten fast die gleichen. Nur stellen sich für höhere Procentgehalte die Werthe für α bei demselben Leitungsvermögen etwas höher. Die von F. Kohlrausch und Grotrian für schwache Säuren gefundenen Coëfficienten schliessen sich der obigen Regel nicht an.

Besonders auffällige Aenderungen zeigen auch die Temperaturcoëfficienten wieder bei dem Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$. Für eine Aenderung der Säure von 98,75 auf 99,75% H_2SO_4 steigt α von 0,028 auf 0,040 an, β von 0,0002 auf 0,0004. Allerdings sinkt gleichzeitig das Leitungsvermögen auf etwa den sechsten Theil seines Betrages. Hier, wie hauptsächlich bei den stärkeren Säuren in der Nähe der Pyroschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) zeigt sich ausserdem die ebenfalls schon von F. Kohlrausch angedeutete Thatsache, dass

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 265. 1876. So weit sie sich vergleichen lassen, sind die Temperaturcoëfficienten in guter Uebereinstimmung mit den von F. Kohlrausch und Grotrian bestimmten.

β weit schneller wächst als α . Davon ist die Folge, dass sich bei höherer Temperatur die Maxima und Minima in den Leitungsvermögen relativ¹⁾ einander mehr und mehr nähern müssen.

Hält man mit allen diesen Thatsachen noch zusammen, dass die erstarrten festen Säuren gar nicht leiten, dass in der Nähe der Hydrate, wo die Minima der Leitungsvermögen stattfinden, der Schmelzpunkt der Säuren stets am höchsten liegt, dass in Zusammenhang damit auch die Zähigkeit oder innere Reibung der Säuren bei gleichen Temperaturen einen höheren Betrag erreicht²⁾, so kommt man um so zwingender zu dem zuerst von G. Wiedemann³⁾ und später von F. Kohlrausch⁴⁾ betonten Schluss, dass ein inniger Zusammenhang zwischen dem Reibungswiderstande, den die in der Flüssigkeit wandernden Ionen finden, und dem electrolytischen Leitungswiderstande bestehen muss.

Die Dichtigkeit der gesättigten Schwefelsäure.

Auf den eigenthümlichen Verlauf der Dichtigkeit mit dem Procentgehalt nahe dem Hydrat $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ hat F.

1) „Relativ“ ist hierbei wohl zu beachten, denn trotz der grösseren Temperaturcoefficienten $\Delta k/k$ sind die absoluten Aenderungen des Leitungsvermögens Δk doch stets um so grösser, je grösser k selbst ist. In ein Coordinatennetz — Proc. als Abscisse, k als Ordinate — eingetragen, würden also trotzdem die Maxima der Curven der Leitungsvermögen für constante Temperaturen um so näher zusammenrücken, je niedriger die Temperaturen sind, wie auch die punktirte Curve für 40° Fig 1 zeigt.

	Max. Min.	Max. — Min.
18°	36	263
40°	cc. 32	cc. 330

2) Graham, Phil. Mag. (6) 24.; Grotrian, Pogg. Ann. 160. p. 267. 1877. Ob sich etwa die Zähigkeit auch wie das Leitungsvermögen für die Hydrate stärker mit der Temperatur ändert als in der Nachbarschaft, verdiente vielleicht eine nähere Untersuchung. Es scheint wirklich nach den von Grotrian angestellten Versuchen für Schwefelsäure (Wied. Ann. 8. p. 543. 1879) schon für das Hydrat $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ ein solches Maximum der Temperaturcoefficienten der inneren Reibung vorzuliegen.

3) G. Wiedemann, Galvanismus. 1. Aufl. I. p. 424. 1861.

4) F. Kohlrausch, Gött. Ber. 15. Jan. 1879.

Kohlrausch¹⁾ zuerst aufmerksam gemacht. Da mir die Säuren fertig und theilweise mit bekanntem Gehalt zur Hand waren, habe ich die spec. Gewichte derselben noch einmal bestimmt. So lange sie nicht rauchten, konnte diese Messung in einem kleinen Becherglase mittelst eingetauchten Glaskörpers so rasch geschehen, dass an eine wesentliche Concentrationsänderung der Säure an der Luft nicht zu denken war.

Zur Bestimmung des spec. Gew. der rauchenden Säuren wurde ein Pyknometer von 65,7 ccm Inhalt benutzt. Der Theilwerth des mit einer Millimetertheilung versehenen Halses von beiläufig 6 mm Durchmesser wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Durch Einsenken des mit einem Glasschliff verschlossenen Pyknometers in ein Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen konnten gleichzeitig sehr leicht und einfach die Ausdehnungscoefficienten γ der Säuren bestimmt werden. Das Pyknometer wurde frisch geblasen, und ich hätte lange auf Constantwerden seines Volumens warten müssen. Ich bestimmte daher das Volumen durch Wägung mit Wasser vor und nach jeder Wägung mit Schwefelsäure. Jede beträchtliche Erwärmung des Pyknometers gab sich durch eine regelmässige, dauernde Volumenschwankung zu erkennen. Die Differenzen der spec. Gewichte für die mit Glaskörper und Pyknometer untersuchten Säuren überstiegen niemals zwei Stellen der vierten Decimale.

Tabelle III. $\Delta_t = \Delta_{18} [1 - \gamma(t - 18)]$.

% H ₂ SO ₄	Dichtigkeit Δ_{18}^0	γ	% H ₂ SO ₄	Dichtigkeit Δ_{18}^0	γ
96,00	1,8372	0,00055	Minimum		
96,87	1,8385	0,00055	99,79	1,8381	—
Maximum			99,98	1,8422	0,00057
98,00	1,8379	0,00055	100,20	1,8467	—
98,67	1,8372	—	101,12	1,8610	0,00057
99,08	1,8359	—			
99,43	1,8348	—			

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. p. 243. 1876. Wied. Ann. 8. p. 675. 1879.

Man sieht aus der vorstehenden Tabelle, sowie aus der Curve Taf. I (Fig. 5), dass die Dichtigkeit der Schwefelsäure bei 97 Proc. ein Maximum 1,8385 erreicht, dann langsam gegen das bei etwa 99,5 Proc. gelegene Minimum (1,8348) abfällt, um bei weiter zunehmendem Procentgehalt der Säure wieder sehr rasch zu wachsen; bei 101 Proc. H_2SO_4 (82,4 Proc. SO_3) ist sie bereits 1,86 geworden. Die vorstehenden Zahlen sind in genügender Uebereinstimmung mit den von F. Kohlrausch ermittelten Werthen.

Wie es scheint, fällt das Minimum der Dichtigkeit nicht mit dem des Leitungsvermögens genau zusammen, sondern tritt um einige Zehntel Proc. eher ein, als das letztere. Leider fehlte es mir an bekanntem Material, um den Gang der Curve zwischen 99,4 und 98,8 Proc. genauer zu verfolgen. Jedenfalls ist somit das Vorhandensein eines Maximums der Dichte für 97 Proc. H_2SO_4 , welchem sich nothwendig das Minimum anschliessen muss, wiederholt und unzweifelhaft festgestellt.

Zum Schluss möchte ich noch einige Beobachtungen anführen, die ich am Leitungsvermögen des Wassers anstellte. Im August des vorigen Jahres war ich in der Lage, in einem in Tyrol etwa 1600 m hoch gelegenen Sommeraufenthalt grössere Quantitäten Regenwasser aufzufangen, und es schien mir interessant, festzustellen, ob das von F. Kohlrausch¹⁾ an meteorischem Wasser in Darmstadt beobachtete, meist relativ grosse Leitungsvermögen lediglich den durch die Nähe der Stadt und der Industrie bedingten Verunreinigungen der Luft zuzuschreiben sei. Das scheint nun thatsächlich der Fall zu sein.

Weitab auf der Windseite der zwei auf Stunden im Umkreise einzigen Häuser stellte ich häufig, wenn es schon längere Zeit geregnet hatte ein sorgfältig gereinigtes Stöpselglas mit grossem Trichter ganz frei und mindestens 1 Meter über dem mit Gras bedeckten Erdboden auf. Die Gläser wurden, nachdem sie gefüllt und mit Glasstöpsel geschlossen

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. S. p. 8. 1875.

waren, mit Pergamentpapier verbunden, und der Inhalt kam im Anfang des Decembers nachdem er etwa 120 Tage mit den Glaswänden in Berührung und auf der Reise geschüttelt war, zur Untersuchung.

Es fand sich Folgendes:

Flasche Nr.	Temperatur	$k10^{10}$
1	18,5°	3,4
2	19,2	4,1
	18,5	3,8
	16,6	3,3

Jetzt nach acht Monate langem Stehen in Glasflaschen zeigt das Wasser aus Flasche Nr. 1 ein $k10^{10} = 5,8$ bei 18°. Das geringste Leitungsvermögen, welches F. Kohlrausch nach sorgfältigster und langwieriger Destillation mit Ausschluss von Glaswänden erhielt, war $k10^{10} = 0,7$, während durch Berührung mit Glas das Leitungsvermögen bei einem anderen Wasser in vier Monaten von 1,5 auf 5 stieg. Man darf also wohl schliessen, dass das hier in Frage stehende Regenwasser vor Berührung mit den allmählich sich etwas lösenden Glastheilen, bezüglich der Reinheit mit dem von F. Kohlrausch dargestellten destillirten Wasser annähernd auf gleicher Stufe stand.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg, Juni 1882.

**V. Die specifischen Wärmen der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff;
von Karl Strecker.¹⁾**

Nach der von Kundt und Warburg in einem früheren Bande dieser Annalen²⁾ und von mir in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Methode habe ich das Verhältniss

1) Fortsetzung der Abhandlung über die specifischen Wärmen des Chlor-, des Brom- und des Jodgases Wied. Ann. 13. p. 20. 1881.

2) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 157. p. 353. 1876.

W. Kohlrausch Fig. 1-6. v. Wroblewski Fig. 7-9. Oberbeck Fig. 10.