**7. Fluidität und Leitfähigkeit einiger
konzentrierter wässriger Salzlösungen unter 0°;
von Willy Hechler.**

(Auszug aus der Preisschrift und Inaug.-Dissertation, Münster 1904.)¹⁾

Nach Beobachtungen, die Déguisne²⁾ über die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen angestellt und in Form einer quadratischen Interpolationsgleichung berechnet hatte, fand Hr. Kohlrausch³⁾, daß sie nach dieser Formel extrapoliert, einen Konvergenzpunkt bei -39° zeigen und schloß, daß bei dieser Temperatur die innere Reibung des unterkühlten Wassers unendlich groß werde, zumal durch diesen Punkt die ebenso aufgestellte und extrapolierte Gleichung für die Fluidität des Wassers geht. Die vorliegende Arbeit versuchte eine experimentelle Prüfung dieses Schlusses.

Da mit Wasser und verdünnten Lösungen starke Unterkühlungen nicht zu erreichen waren, konnten nur konzentriertere Lösungen untersucht werden, und auch hier war die Auswahl beschränkt, so daß sich die Hoffnung, aus dem Verhalten verschieden konzentrierter Lösungen desselben Salzes auf das der verdünnteren extrapolierend schließen zu können, bisher nicht erfüllte. Untersucht wurden Lösungen von NaCl, NaJ, KCNS, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Mischungen von $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{CNS}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCNS}$, sowie CaCl_2 in drei verschiedenen Konzentrationen (30,28; 32,22; 32,53 Proz.), die letzte Lösung bis -34° , die übrigen meist bis -21° . Die genauen Daten finden sich in den weiter unten wiedergegebenen Tabellen der Originalarbeit.

Die Bestimmung der relativen Fluiditäten wurde nach der Methode von Poiseuille ausgeführt, und zwar wurde der zur Verwendung gekommene Apparat möglichst der Form desjenigen angepaßt, welchen Hr. Heydweiller⁴⁾ bei seinen

1) In diesem Auszuge sind einige Mängel des Originals, auf welche Hr. Prof. F. Kohlrausch aufmerksam zu machen die Güte hatte, verbessert.

2) C. Déguisne, Dissertation Straßburg 1895.

3) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 42. 1901; 26. 1902; Proc. Roy. Soc. 71. p. 42—54. 1902.

4) A. Heydweiller, Wied. Ann. 55. p. 561. 1895; 59. p. 193. 1896.

Versuchen über die innere Reibung von Benzol und Äthyläther, sowie einiger anderer Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunktes erprobt hat.

Die hier in Betracht kommende Theorie ist mit ganz geringen, durch einige Verschiedenheiten der beiden Apparate bedingte Abweichungen dieselbe, wie die in letztgenannten Arbeiten entwickelte; das Gleiche gilt von der Berechnung der durch die Ausflußgeschwindigkeiten bedingten Korrekturen.

Zu den elektrischen Widerstandsbestimmungen wurde ein Kohlrauschsches Widerstandsgefäß mit veränderlicher Kapazität und gut platinirten Elektroden¹⁾ verwendet. Die Untersuchungen wurden nach der Methode von Kohlrausch mit dem Hörtelephon ausgeführt.

Da nach eingehenden Versuchen eine einige Minuten andauernde Temperaturkonstanz von $\frac{1}{10}^{\circ}$ unterhalb 0° mit den zu Gebote stehenden Mitteln nicht zu erreichen war, so wurde in folgender Weise verfahren. Die Apparate zur Bestimmung der relativen Fluiditäten und Leitfähigkeiten mit den zu untersuchenden Lösungen, dem Thermometer etc. wurden gegen raschen Temperatúrausgleich mit der Umgebung möglichst gut geschützt, dann mit Hilfe von Eis-Kochsalz-Kältemischungen auf etwa -25° gebracht und die Beobachtungen ungefähr alle halben Stunden bei langsam steigender Temperatur angestellt. Für tiefere Temperaturen wurden Eis-Chlorcalcium-Kältemischungen sowie solche aus fester Kohlensäure und Äther verwendet.

Zu den im folgenden wiedergegebenen Tabellen der Beobachtungsergebnisse sei bemerkt, daß die Röhre zur Bestimmung der relativen Fluiditäten mit vier Marken versehen war, von denen je zwei benutzt wurden, je nachdem es die Natur der zu untersuchenden Lösung verlangte; bei Lösungen mit relativ großer Fluidität wurden die tieferen Marken, bei denen geringerer die höher angebrachten benutzt. Um sämtliche Beobachtungen aufeinander beziehen zu können, wurde bei 0° das Verhältnis der einzelnen Markenabstände untereinander unter gleichen Bedingungen bestimmt.

Die Rubriken 1—4 der Tabelle sind durch die Über-

1) F Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte p. 20. 1898.

schriften ohne weiteres verständlich; die fünfte enthält die Werte, welche sich aus der vierten unter Zugrundelegung der von Thorpe und Rodger¹⁾ erfolgreich gebrauchten Slotte-schen Formel

$$f = a(t + x)^b$$

ergeben. Auch Hr. Kohlrausch hat von dieser Formel anfangs Gebrauch gemacht²⁾, um die Fluidität des Wassers darzustellen, später aber auch hier die quadratische Interpolationsformel benutzt³⁾, die schon von Poiseuille angewendet wurde, und von welcher Bousfield und Lowry⁴⁾ ihre gute Brauchbarkeit bereits gezeigt hatten.

Tabelle 1.
CaCl₂. $\sigma = 1,276$.
Fluiditätskurve. (30,283 Proz. CaCl₂.)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Diff. zwischen Beobachtung u. Berechnung in Proz.
	beobachtet	korrigiert	beobachtet	berechnet	
-20,42°	75,8"	75,5"	13,25	13,29	-0,31
20,10	74,8	74,8	13,37*	13,48	-0,85
19,45	72,1	71,8	13,93	13,91	+0,15
18,19	68,2	67,9	14,73	14,73	+0,01
17,06	65,2	64,8	15,43	15,48	-0,29
15,41	61,0	60,6	16,50	16,60	-0,57
13,93	57,5	57,1	17,51	17,63	-0,57
12,76	54,8	54,3	18,42	18,45	-0,19
11,66	52,6	52,1	19,19	19,24	-0,24
10,72	51,0	50,5	19,80	19,92	+0,62
9,72	48,8	48,3	20,70	20,86	+0,21
8,41	46,5	45,9	21,79*	21,64	+0,67
-20,03	74,6	74,3	13,46	13,53	-0,56
+ 0,05	35,9	35,2	28,41	28,35	+0,22
7,00	29,9	29,1	34,36	34,32	+0,13
7,58	29,5	28,6	34,97	34,83	+0,38
9,27	28,3	27,4	36,50	36,35	+0,39
11,27	27,1	26,2	38,17	38,18	-0,04
12,26	26,3	25,4	39,37	39,10	+0,69

Mittlerer Fehler $\pm 0,0728$

1) T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, Phil. Trans. 185. p. 397—710. 1894.

2) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 42. 1901.

3) F. Kohlrausch, l. c. 26. 1902.

4) W. R. Bousfield u. T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. 71. p. 42 bis 54. 1902

Tabelle 2.

 CaCl_2 . $\sigma = 1,276$.Leitfähigkeitskurve. (30,283 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,40 °	375,2	0,0564	0,0564	-0,07
20,04	369,4	0,0572	0,0572	+0,05
19,38	359,7	0,0588	0,0587	+0,10
18,02	341,6	0,0619	0,0619	+0,02
16,95	328,2	0,0644	0,0644	0,00
15,29	308,5	0,0685	0,0685	+0,12
14,03	295,4	0,0715	0,0716	-0,17
12,87	282,9	0,0746	0,0745	+0,12
11,78	273,4	0,0772	0,0773	-0,13
10,84	265,2	0,0796	0,0797	-0,21
9,79	256,3	0,0824	0,0826	-0,26
8,82	247,8	0,0852	0,0852	+0,04
22,52	40,58	0,0520*	0,0517	+0,65
21,42	387,8	0,0544*	0,0541	+0,59
-20,18	369,3	0,0571*	0,0569	+0,47
+ 0,18	191,1	0,1105	0,1109	-0,42
0,14	191,3	0,1104	0,1108	-0,40
6,95	159,6	0,1323	0,1322	+0,07
7,44	157,7	0,1339	0,1338	+0,05
9,24	151,0	0,1401	0,1398	+0,24
11,24	144,0	0,1466	0,1465	+0,04
12,25	140,8	0,1500	0,1500	-0,01

Mittlerer Fehler $\pm 0,00020$

Tabelle 3.

CaCl_2 . $\sigma = 1,295$. Fluidität. (32,222 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet	berechnet	
- 20,65 °	80,2"	88,9"	11,25	Diese Werte gehören einer Reihe an, bei welcher die Lösung wahrscheinlich weniger konzentriert war, als bei der folgenden.	
20,58	88,3	88,0	11,36		
20,22	87,4	87,1	11,48		
19,29	83,2	82,9	12,06		
17,08	76,5	76,2	13,12		
18,83	82,7	82,4	12,14		
17,71	79,5	79,2	12,63	12,66	- 0,26
16,03	74,7	74,3	13,46	13,59	- 0,94
14,76	70,5	70,1	14,27	14,31	- 0,29
13,56	67,4	67,0	14,93	15,00	- 0,53
12,27	63,9	63,5	15,65	15,77	- 0,78
11,38	61,6	61,2	16,34	16,31	+ 0,17
- 6,85	52,7	52,2	19,16	19,20	- 0,24
+ 0,21	42,0	41,4	24,16	24,16	- 0,01
5,49	35,7	35,0	28,57	28,22	+ 1,20
7,92	33,3	32,5	30,77	30,20	+ 1,85
9,71	31,4	30,6	32,68	31,69	+ 3,02
11,09	30,4	29,6	33,78	32,87	+ 2,78

Mittlerer Fehler $\pm 0,0945$

Tabelle 4.

CaCl_2 . $\sigma = 1,295$. Leitfähigkeit. (32,222 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,64°	119,0	0,0517	0,0516	+0,12
20,62	118,8	0,0518	0,0517	+0,19
20,27	117,0	0,0526	0,0524	+0,27
19,43	112,9	0,0545	0,0542	+0,40
18,86	110,7	0,0556	0,0555	+0,13
18,82	111,1	0,0554	0,0556	-0,34
17,77	105,5	0,0583	0,0579	+0,72
17,36	104,4	0,0589	0,0588	+0,15
16,24	99,8	0,0617	0,0614	+0,49
14,93	95,2	0,0646	0,0644	+0,37
13,70	91,4	0,0673	0,0673	+0,03
12,43	87,4	0,0704	0,0704	+0,02
11,51	84,8	0,0725	0,0726	-0,14
9,17	78,4	0,0784	0,0785	-0,10
- 7,03	73,4	0,0838	0,0841	-0,27
+ 0,09	59,3	0,1037	0,1038	-0,07
0,22	59,1	0,1040	0,1041	-0,14
5,18	51,8	0,1186	0,1190	-0,26
6,04	50,7	0,1213	0,1216	-0,25
7,88	48,4	0,1270	0,1274	-0,28
9,64	46,4	0,1325	0,1330	-0,38
11,07	44,8	0,1372	0,1377	-0,33

Mittlerer Fehler $\pm 0,00026$

Tabelle 5.

 CaCl_2 . $\sigma = 1,299$.Fluidität. (32,533 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Differenz in Proz
	abgelesen	korrigiert	beobachtet	berechnet	
- 20,63	92,2	91,9	10,88*	10,93	- 0,43
20,23	90,1	89,8	11,14	11,11	- 0,20
19,72	88,6	88,3	11,33	11,35	- 0,26
19,01	86,4	86,1	11,61	11,69	- 0,69
18,16	83,5	83,2	12,02	12,11	- 0,75
17,05	80,1	79,8	12,53*	12,67	- 1,03
14,31	71,5	71,1	14,07	14,11	- 0,33
13,42	69,2	68,8	14,54	14,61	- 0,48
11,56	64,5	64,1	15,60	15,68	- 0,49
10,57	61,9	61,5	16,26	16,26	+ 0,01
- 9,67	60,0	59,6	16,78	16,80	- 0,15
+ 0,09	42,9	42,4	23,59	23,52	+ 0,27
0,17	42,9	42,4	23,59	23,58	+ 0,004

Mittlerer Fehler $\pm 0,0724$

Marken I und III berechnet aus den Beobachtungen mit I und II.

Temperatur	Durchgangszeit bei I u. II		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$			Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	a. d. Beobachtung mit I u. II	a. d. Umrechnung für I u. II	aus den Konstanten	
- 33,00°	82,4"	82,3"	12,15	5,91	6,14	- 3,87
30,16	70,4	70,3	14,23	6,92	7,08	- 2,34
28,27	63,5	63,4	15,77	7,68	7,76	- 1,12

Tabelle 6.
 CaCl_2 . $\sigma = 1,299$.
 Leitfähigkeit. (32,533 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
- 33,58°	555,7	0,0285	0,0276	+ 2,98
32,58	527,5	0,0300	0,0292	+ 2,67
30,58	478,4	0,0331	0,0324	+ 2,00
29,58	454,8	0,0348	0,0341	+ 1,96
28,09	424,4	0,0373	0,0367	+ 1,58
20,60	308,0	0,0514	0,0511	+ 0,47
20,24	303,2	0,0522	0,0519	+ 0,56
19,73	297,8	0,0531	0,0530	+ 0,32
19,06	289,3	0,0547	0,0544	+ 0,51
18,21	279,7	0,0566	0,0563	+ 0,50
17,12	268,3	0,0590	0,0587	+ 0,41
14,41	242,9	0,0651	0,0649	+ 0,37
13,54	235,2	0,0673	0,0670	+ 0,43
11,71	221,1	0,0716	0,0714	+ 0,25
10,64	213,1	0,0743	0,0741	+ 0,24
- 9,74	206,9	0,0765	0,0764	+ 0,16
+ 0,03	153,4	0,1031	0,1034	- 0,25
0,10	153,1	0,1033	0,1036	- 0,25
0,09	153,1	0,1033	0,1036	- 0,22
0,16	152,8	0,1038	0,1038	- 0,21

Mittlerer Fehler $\pm 0,00044$

Tabelle 7.
 NaCl . $\sigma = 1,170$.¹⁾
 Leitfähigkeit. (22,3 Proz. NaCl .)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
- 17,70°	117,1	0,0706*	0,0714	- 1,05
17,36	114,5	0,0722	0,0723	- 0,18
16,05	108,1	0,0765	0,0760	+ 0,69
13,96	101,1	0,0818	0,0820	- 0,29
12,81	97,0	0,0853	0,0855	- 0,18
11,29	92,4	0,0895	0,0901	- 0,64
8,57	84,1	0,0984	0,0986	- 0,22
6,39	78,4	0,1056	0,1057	- 0,16
- 4,04	72,8	0,1136	0,1137	- 0,07
+ 0,05	64,6	0,1281	0,1281	- 0,04
2,54	60,0	0,1378	0,1373	+ 0,33
4,20	57,5	0,1440	0,1436	+ 0,24
7,59	52,6	0,1572	0,1569	+ 0,16
9,10	50,6	0,1635	0,1630	+ 0,31

Mittlerer Fehler $\pm 0,00036$

1) Die Fluiditätsbestimmung mißlang wegen zu kleiner Durchflußzeiten.

Tabelle 8.

NaJ. $\sigma = 1,785$.

Fluidität. (59,5 Proz. NaJ.)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet	berechnet	
-19,61°	82,3''	81,8''	12,23	Die Kurve zeigt, daß sich bei diesen Temperaturen wahrscheinlich Kryohydrat in der Lösung befand	
19,09	75,2	75,7	13,21		
18,07	70,9	70,4	14,21	14,23	+0,18
17,03	67,6	67,1	14,90	15,00	-0,63
16,06	64,5	64,0	15,63	15,74	-0,71
14,54	59,9	59,3	16,86	16,94	-0,48
8,20	44,6	43,9	22,78	22,67	+0,49
- 6,21	41,2	40,4	24,75	24,70	+0,20
+ 0,06	32,4	31,3	31,95	31,93	+0,07
3,11	29,3	28,1	35,59	35,91	-0,91
5,72	27,0	25,7	38,91	39,58	-1,71
7,90	25,6	24,2	41,32	42,83	-3,64

Mittlerer Fehler $\pm 0,0936$

Tabelle 9.

NaJ. $\sigma = 1,785$.

Leitfähigkeit. (59,5 Proz. NaJ.)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-19,62°	136,4	0,0607	0,0606	+0,08
19,15	132,2	0,0626	0,0620	+0,96
18,15	127,1	0,0651	0,0649	+0,31
17,11	121,5	0,0681	0,0680	+0,10
16,11	117,0	0,0707	0,0711	-0,52
14,42	108,4	0,0763	0,0763	-0,07
13,33	103,8	0,0797	0,0799	-0,16
11,87	98,0	0,0844	0,0847	-0,33
8,28	85,3	0,0969	0,0970	-0,09
- 6,30	79,5	0,1040	0,1042	-0,13
0,00	64,3	0,1287	0,1285	+0,16
+ 2,42	59,7	0,1385	0,1384	+0,05
3,09	58,5	0,1385	0,1412	+0,07
5,65	54,3	0,1523	0,1522	+0,02
7,87	51,1	0,1620	0,1621	-0,04

Mittlerer Fehler $\pm 0,00023$

Tabelle 10.

KCNS. $\sigma = 1,347$.

Fluidität.

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$			Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet II u. IV	berechnet II u. IV	berechnet I u. III	
-20,31°	54,7''	54,1''	18,48*	18,30	29,39	+0,97
19,32	53,6	53,0	18,87	18,89	30,00	-0,14
18,38	51,8	51,2	19,58	19,47	31,05	+0,34
16,45	49,3	48,7	20,53	20,67	32,65	-0,67
12,00	43,1	42,4	23,59	23,63	37,50	-0,20
10,42	41,4	40,6	24,63	24,74	39,16	-0,46
9,00	39,6	38,8	25,77	25,77	40,98	+0,01
6,24	36,4	35,5	28,17	28,00*	—	+0,60
- 4,71	34,9	34,0	29,41	29,03*	—	+1,29
+ 0,12	31,4	30,3	33,00	33,01	52,48	-0,02

Mittlerer Fehler $\pm 0,0882$

Tabelle 11.

KCNS. $\sigma = 1,347$.

Leitfähigkeit. (Doppelreihe.)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,78°	235,0	0,1357	0,1358	-0,07
20,51	233,2	0,1367	0,1369	-0,15
20,04	229,9	0,1387	0,1388	-0,07
19,53	226,3	0,1410	0,1409	+0,07
18,62	220,0	0,1450	0,1447	+0,12
15,90	204,0	0,1563	0,1562	+0,06
14,44	196,0	0,1627	0,1624	+0,20
13,27	190,2	0,1676	0,1675	+0,06
11,98	183,8	0,1735	0,1732	+0,17
9,95	174,9	0,1823	0,1822	+0,06
8,37	168,2	0,1896	0,1894	+0,11
20,36	231,8	0,1379	0,1375	+0,29
19,66	225,7	0,1413*	0,1404	+0,64
18,45	218,5	0,1460	0,1454	+0,41
16,53	207,7	0,1536	0,1535	+0,07
14,65	197,2	0,1615	0,1615	0,00
12,09	184,5	0,1728	0,1727	+0,06
10,53	177,5	0,1797	0,1796	+0,06
9,07	171,3	0,1861	0,1862	-0,05
6,30	160,2	0,1994	0,1989	+0,25
- 4,78	154,6	0,2063	0,2059	+0,19
+ 0,14	139,3	0,2290	0,2294	-0,17

Mittlerer Fehler $\pm 0,00029$

Tabelle 12.
 $5 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 118 \text{KCNS}$. $\sigma = 1,30. 1)$
 Leitfähigkeit.

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,86°	221,5	0,1440	0,1443	-0,19
20,70	220,1	0,1449	0,1450	-0,04
20,07	215,9	0,1477	0,1477	+0,03
19,73	213,5	0,1494	0,1492	+0,15
19,34	211,4	0,1509	0,1509	-0,01
18,64	207,1	0,1540	0,1539	+0,07
17,84	202,9	0,1572	0,1575	-0,17
17,07	198,7	0,1605	0,1609	-0,23
16,20	193,9	0,1645	0,1648	-0,21
15,63	190,8	0,1672	0,1674	-0,10
13,75	181,7	0,1755	0,1760	-0,25
12,10	173,8	0,1835	0,1836	-0,04
10,92	168,9	0,1889	0,1891	-0,15
9,92	164,5	0,1939	0,1939	-0,01
9,25	162,0	0,1969	0,1971	-0,11
8,64	159,6	0,1999	0,2001	-0,07
7,78	156,3	0,2045	0,2042	+0,19
7,13	153,9	0,2072	0,2073	-0,06
6,37	151,0	0,2112	0,2110	+0,09
6,00	149,8	0,2129	0,2128	+0,02
4,71	145,5	0,2192	0,2192	-0,01
0,10	131,7	0,2422	0,2425	-0,10
-0,07	131,7	0,2422	0,2427	-0,09
+4,34	120,3	0,2652	0,2657	-0,21
5,06	118,6	0,2688	0,2695	-0,24
5,90	116,8	0,2731	0,2740	-0,32
6,58	115,2	0,2769	0,2776	-0,27
7,17	114,0	0,2798	0,2808	-0,37

Mittlerer Fehler $\pm 0,00040$

1) Auch hier mißlang die Fluiditätsbestimmung.

Tabelle 13.
 $9\text{KNO}_3 + 65\text{NH}_4\text{CNS}$. $\sigma = 1,125$.
 Fluidität.

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$			Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet II u. IV	berechnet II u. IV	berechnet I u. III	
-20,62°	33,5"	32,7"	30,58*	30,08	48,62	+1,66
20,05	33,4	32,5	30,77	30,74	48,92	+0,10
19,06	32,4	31,5	31,75	31,90	50,48	-0,47
18,02	31,4	30,5	32,79	33,12	52,13	-1,02
16,92	30,0	29,1	34,36	34,43	54,54	-0,19
15,87	29,1	28,1	35,59	35,69	56,58	-0,28
12,83	26,5	25,4	39,37	39,38	62,60	-0,04
10,10	24,5	23,4	42,74	42,77	67,95	-0,08
- 8,55	23,5	22,3	44,84	44,72	71,30	+0,27
+ 0,06	19,3	17,9	55,87	55,88	88,83	+0,02
0,10	19,3	17,9	55,87	55,93	88,83	-0,11

Mittlerer Fehler $\pm 0,1456$

Tabelle 14.
 $9\text{KNO}_3 + 65\text{NH}_4\text{CNS}$. $\sigma = 1,125$.
 Leitfähigkeit.

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,64°	211,4	0,1509	0,1510	-0,10
20,10	207,9	0,1534	0,1535	-0,06
19,16	201,9	0,1583	0,1579	+0,26
18,06	195,5	0,1635	0,1631	+0,24
17,22	190,8	0,1671	0,1671	-0,01
16,32	186,1	0,1714	0,1715	-0,05
15,79	182,8	0,1748	0,1741	+0,46
12,71	168,6	0,1892	0,1892	-0,03
10,04	157,2	0,2028	0,2028	+0,03
- 8,46	151,2	0,2109	0,2109	+0,01
+ 0,05	124,4	0,2565	0,2568	-0,11
0,07	124,5	0,2568	0,2569	-0,05
0,09	124,3	0,2566	0,2570	-0,15

Mittlerer Fehler $\pm 0,00034$

(Unsicherere Beobachtungen sind mit * bezeichnet.)

Von den Fluiditätsbeobachtungen der erwähnten Lösungen waren einige, wie die mit NaCl-Lösung, mit der Lösung von $5\text{NH}_4\text{NO}_3 + 113\text{KCNS}$, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ zur Konstantenberechnung der in Frage stehenden Formel nicht geeignet. Die aus den anderen Beobachtungsreihen ermittelten Werte für a , x und b sind in der Tabelle p. 169 zusammengestellt.

Ein Blick auf die in dieser Tabelle unter x aufgeführten Werte zeigt, daß bei den hier untersuchten Lösungen der Konvergenzpunkt erheblich tiefer liegt als beim Wasser. W. R. Bousfield und T. M. Lowry¹⁾ haben zuerst darauf hingewiesen, daß die Konstanten von dem, dem Experimente unterworfenen Temperaturintervall abhängig sind, auf welches die Formel angewendet wurde. Das geschah z. B. von Hrn. Kohlrausch auf das Gebiet von $+2^\circ$ bis $+34^\circ$, wobei sich die Formel

$$\eta = 2,989(t + 38,5)^{-1,40} \text{ C.G.S.}$$

ergab. Benutzt man aber das von Thorpe und Rodger²⁾ untersuchte Intervall von 0° bis 100° , so ergibt sich

$$\eta = 5,9849(t + 43,252)^{-1,5423},$$

also ein um ungefähr 5° tieferer Konvergenzpunkt; für das Intervall von 0° bis $+8^\circ$ finden Bousfield und Lowry sogar die Formel

$$\eta = 58,7375(t + 58,112)^{-1,9944},$$

also einen um 20° tieferen Konvergenzpunkt; dieser letztere Wert fällt schon mit den sich aus den vorliegenden Beobachtungen ergebenden Konvergenzpunkten der Leitfähigkeitskurven der konzentrierten Lösungen von NaJ und $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ zusammen. Ein noch stärkerer Beweis dafür, daß die in Frage stehende Formel nur für eng begrenzte Gebiete zulässig ist, und es deshalb nicht angängig ist, gerade einen so kritischen Wert, wie den der Nullfluidität, aus ihr durch Extrapolation abzuleiten, geht aus Berechnungen hervor, welche Bousfield und Lowry mit Beobachtungsdaten von Thorpe und Rodger über die innere Reibung von Amylalkohol vornahmen. Wendet man nämlich die angeführte Formel auf diese Beob-

1) W. R. Bousfield u. T. M. Lowry, l. c.

2) T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, l. c.

$$f = a(t + x)^b.$$

Lösung	Spez. Gewicht	Gehalt in Proz.	An-nähernde Normalität	a		x		b	
				Leitfähig-keit	Fluidität	Leitfähig-keit	Fluidität	Leitfähig-keit	Fluidität
CaCl ₂	1,276	30,28	7,0	7,550.10 ⁻²	6,064.10 ⁻²	64,053	52,855	1,752	1,549
"	1,295	32,22	7,6	5,943.10 ⁻²	7,754.10 ⁻³	64,201	63,006	1,793	1,939
"	1,299	32,53	7,7	2,022.10 ⁻²	4,373.10 ⁻⁵	69,819	89,966	2,011	2,932
NaCl	1,170	22,30	4,5	4,529.10 ⁻²	—	66,681	—	1,892	—
NaJ	1,785	59,50	10,0	7,054.10 ⁻²	3,572.10 ⁻⁵	58,629	79,619	1,844	3,130
KCNS	1,347	—	—	3,339.10 ⁻¹	1,197.10 ⁻⁴	70,801	[103,94]	1,500	2,697
5NH ₄ NO ₃ + 113KCNS	1,300	—	—	3,682.10 ⁻²	—	71,812	—	1,519	—
9KNO ₃ + 67NH ₄ CNS	1,125	—	—	3,811.10 ⁻²	3,427.10 ⁻¹	70,534	53,783	1,530	1,278
C ₂ H ₃ O ₂ K	1,267	49,8	6,5	8,775.10 ⁻³	—	57,712	—	2,179	—

achtungen an, so ergibt sich für das Intervall von 0° bis $+35^{\circ}$ ein Konvergenzpunkt von -101° , für 35 bis 73° ein solcher von -65° und für 73 bis 124° ein solcher von -8° . Nun ist allerdings fraglich, ob die für Wasser und wässrige Salzlösungen aufgestellte Formel so ohne weiteres auf jede beliebige Flüssigkeit angewendet werden darf. Jedenfalls ergibt sich aus dem Gesagten, daß man bei der Berechnung der Konstanten aus verschiedenen Beobachtungsreihen zum Zwecke der Auffindung von Beziehungen unter ihnen möglichst dieselben Temperaturintervalle zugrunde legen muß, wie es bei den vorliegenden Berechnungen geschehen ist; wo eben zugänglich wurden als Fixpunkte -20° , -10° und 0° genommen und nur, wo die Beobachtungen zwischen -18° und -20° bez. -16° und -20° noch zu große Abweichungen vom Mittelwerte zeigten, wurden -18° , -9° und 0° bez. -16° , -8° und 0° benutzt.

In der englischen Arbeit¹⁾ hebt Hr. Kohlrausch selbst hervor, daß die weitgehende Extrapolation einer empirischen Formel nie den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen kann. Er macht ferner darauf aufmerksam, daß die Extrapolation auf Null im vorliegenden Falle nur eine formelle Bedeutung haben kann, weil hier die Kurven die Abszissenachse nur tangential treffen können, andernfalls man zu der Annahme negativer physikalischer Größen jenseits der Achse gezwungen würde.

Es bleibt also die Frage: verlaufen sämtliche Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven vom gleichen Punkte ab tangential zur Abszissenachse und wo liegt dieser Punkt? Spezieller: verlaufen Fluiditäts- und Leitfähigkeitskurve derselben Lösung und Konzentration gleichmäßig, und haben sie vor allen Dingen einen und denselben Konvergenzpunkt?

Die in der Tab. p. 169 unter „ x “ aufgeführten Werte, welche den Abstand des Konvergenzpunktes vom Nullpunkte darstellen, sind alle mehr oder weniger verschieden. Er wäre möglich, daß sich diese Verschiedenheit wenigstens verringert, wenn man mit Lösungen gleicher Normalität arbeiten könnte; auf solche beziehen sich die in der englischen Arbeit Hr. Kohl-

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 341.

rauschs zusammengestellten Beobachtungen mit 16 verschiedenen *sehr verdünnten* Lösungen. Andererseits finden Lyle und Hosking¹⁾ für Lösungen von NaCl verschiedener Normalität durch graphische Extrapolation aus Beobachtungen oberhalb 0° denselben Konvergenzpunkt bei $-35,5^{\circ}$, sowie neuerdings R. Hosking²⁾ aus Beobachtungen an LiCl-Lösungen verschiedener Konzentration, die für zwei konzentriertere (2,3 und 6,7 normal) derselben unter 0° bis -8° bez. -15° ausgedehnt sind, einen tieferen Konvergenzpunkt bei $-48,1^{\circ}$. Diese Extrapolation, der die Formeln $F = T^n/a$ für Fluidität, und $C = T^n/b$ für Molekularleitfähigkeit zugrunde gelegt sind, ist aber noch recht unsicher. Bousfield und Lowry³⁾ vermuten, auf Rechnungen gestützt, daß nicht allein die Leitfähigkeit und die Zähigkeit des Wassers derselben Grenztemperatur zustreben, sondern daß ihre Änderung mit der Temperatur auch durch *eine* Formel ausgedrückt und durch *eine* Kurve dargestellt werden kann.

In bezug auf die Frage, ob Fluiditäts- und Leitfähigkeitskurve derselben Lösung und Konzentration gleichmäßig verlaufen, ist das auch von anderen Beobachtern gefundene Resultat von Wichtigkeit, daß für verschieden konzentrierte Lösungen desselben Salzes die Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven in der Reihenfolge ihrer Konzentrationen konvergieren derart, daß die Kurve der verdünnteren die Abszissenachse eher trifft, als die der konzentrierteren.

Mit Ausnahme der Reihe für die gemischte NaJ- und $KC_2H_3O_2$ -Lösung zeigen die Leitfähigkeitskurven aller untersuchten Lösungen eine bemerkenswerte Übereinstimmung der durch Extrapolation ermittelten Lage der Konvergenzpunkte. Über die Berechtigung zur Ausnahme der beiden bezeichneten Lösungen siehe die Originalarbeit p. 47.

Zu erwähnen ist weiter noch eine Arbeit⁴⁾ von Hrn. Kunz aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule

1) T. R. Lyle u. R. Hosking, Phil. Mag. (6) 3. p. 487—498. 1902.

2) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 7. p. 469. 1904.

3) W. R. Bousfield u. M. T. Lowry, l. c.

4) J. Kunz, Inaugural-Dissertation, Zürich 1902. Diese Arbeit erschien erst, als der experimentelle Teil der vorliegenden Untersuchung fast abgeschlossen war.

zu Zürich, welche teilweise das gleiche Thema behandelt, wie die vorliegende.

Herr Kunz untersuchte die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen bei möglichst tiefen Temperaturen unter 0° . Um auch Beobachtungen unterhalb -30° anstellen zu können, wurden Schwefelsäurelösungen benutzt, natürlich stark konzentrierte. Der Verfasser kommt zu dem Schlusse, daß die quadratische Temperaturformel $k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ unterhalb -35° die Beobachtungen nicht mehr darzustellen vermag. Wendet man auf die von ihm ermittelten Werte die oben angegebene Slottessche Formel für die Reibungskonstanten des Wassers an, so zeigen die berechneten von den beobachteten Abweichungen von mehreren Prozent. Dieses ist nach dem oben über die Gültigkeit der Formel Gesagten ohne weiteres erklärlich. Es fragt sich jedoch auch hier, ob man die Gültigkeitsgrenzen einer für verdünnte Salzlösungen aufgestellten Formel an konzentrierten Säurelösungen, bei denen man eher von einer Lösung des Wassers in Säure, als umgekehrt reden kann, zu prüfen berechtigt ist, um die an den letzteren gemachten Erfahrungen auf die ersteren zu übertragen. Unter den von Hrn. Kunz untersuchten Konzentrationen befinden sich auch zwei, welche direkt oberhalb und unterhalb derjenigen Konzentration liegt, welche einer Lösung von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Diese Lösung ist nach Versuchen von Hrn. Pictet noch bei -140° flüssig, und muß also auch bis zu dieser Temperatur eine endliche innere Reibung und vermutlich auch eine meßbare elektrische Leitfähigkeit besitzen. Daraus nun ableiten zu wollen, daß das Gleiche für Salzlösungen zuträfe, wäre doch sicher nicht zulässig. Es ist schade, daß bei den einzelnen Kunzschen Kurven nicht mehr Beobachtungspunkte vorliegen, da sie sich dann zur Anwendung der Formel auf kleine Intervalle eignen würde.

Hr. Kohlrausch erklärt die Erscheinung, daß die Fluiditätskurve des Wassers und die Leitfähigkeitskurve verdünnter wässriger Lösungen ungefähr denselben Konvergenzpunkt haben, durch die Annahme, daß die Ionen mit Wasserhüllen wandern, durch welche der elektrolytische Widerstand und seine Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich bestimmt wird.

Bousfield und Lowry haben neuerdings eine Theorie aufgestellt, durch welche die Kohlrauschsche modifiziert wird. Dieselbe besagt, daß die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in der ganzen Reihe von Temperaturen, bei denen er ein Leiter ist, durch eine Kurve dargestellt werden kann, welche bei einer bestimmten, von der Natur des Lösungsmittels und des Gelösten, sowie der Konzentration der Lösung abhängigen Temperatur ein Maximum zeigt. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zuerst stark, dann langsamer ab, um sich schließlich der Abszissenachse asymptotisch zu nähern.

Zum weiterem Studium der Frage nach der gemeinsamen Nullfluidität und -leitfähigkeit werden sich Beobachtungen mit Chlorcalciumlösungen systematisch abgeänderter Konzentration eignen, welche bisher vom Verfasser aus Mangel an Zeit nicht haben angestellt werden können. Auch die Beobachtungsreihen von Lyle und Hosking der Fluidität und Leitfähigkeit von NaCl-Lösungen von 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 facher Normalität können unterhalb 0° fortgesetzt werden; ebenso die erwähnten Beobachtungen Hoskings an LiCl-Lösungen. Es würde sich dann zeigen, ob wenigstens für die experimentell weiter verfolgbareren konzentrierteren Lösungen die von den Verfassern durch graphische Extrapolation ermittelte Nullfluidität und -leitfähigkeit bei -35° bez. -48° bestätigt wird. Bei der Anwendung der Slotteschen Formel auf die Beobachtungsreihen von Lyle und Hosking ergibt sich ein bedeutend tieferer und für die einzelnen Konzentrationen verschiedener Konvergenzpunkt.

Münster i. W., Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 28. Juli 1904.)