Galvanometergraduierung aus einer Versuchsreihe entnommen, bei welcher die Leitungsfähigkeit durch den Stromdurchgang nicht merklich geschwächt wurde, also unter den günstigsten Verhältnissen.

Aachen, den 28 Januar 1874.

III. *Ueber das galvanische Leistungsvermögen der Schwefelsäure und Salzsäure in seiner Abhängigkeit von der Temperatur;* von O. Grotrian.

Das Beobachtungsverfahren.

Die Untersuchungen von Kohlrausch und Nippoldt¹⁾ haben ergeben, daß bei Bestimmung des galvanischen Leistungsvermögens eines zersetzbaren Leiters die Polarisierung der Elektroden zum Wegfall gebracht und dann ganz wie bei der Bestimmung des Leistungsvermögens eines metallischen Conductors verfahren werden kann, wenn man rasch alternirende, durch Magnetinduction erzeugte Ströme anwendet und anstatt des Galvanometers das Weber'sche Dynamometer benutzt. Die angewandte Methode der Widerstandsvergleichung war die der Substitution, da in den Stromkreis, welcher das Dynamometer enthielt, bald die Flüssigkeit, bald der Rheostatendraht eingeschaltet werden konnte.

Außer dieser Methode kann man auch eine solche nach Art des Differentialmultiplikators oder der Wheatstone'schen Brücke in Anwendung bringen. Diese beiden Methoden glaubten Kohlrausch und Nippoldt anfangs nicht anwenden zu können²⁾, weil die Ausschläge des Dynamo-

1) Pogg. Annal. Bd. CXXXVIII, S. 280.

2) L. c. S. 286.

meters dem *Quadrat* der Stromstärke proportional sind, und deshalb die Aenderung des Ausschlages bei zunehmendem Strome in der Nähe des Nullpunktes sehr gering ist. Die Verfasser haben indessen eine nachträgliche Bemerkung gemacht, nach welcher die Wheatstone'sche Combination sehr wohl anwendbar ist, wenn man die Windungen der äußeren Rolle und der Bifilarrolle in verschiedene Theile der Leitung einschaltet, so daß nur in der Bifilarrolle die Stromintensität auf Null gebracht wird, während die feste Rolle vom ungetheilten Strome durchflossen wird ¹⁾. Der einfachen Substitution gegenüber gewinnt man durch dieses Verfahren außer der größeren Empfindlichkeit noch die Unabhängigkeit von der Constanz des Stromerregers, ein Vorthail, der hier bei weitem schwerer ins Gewicht fällt, als bei Anwendung von Hydrosäulen. Denn es ist schwierig, die Geschwindigkeit der Inductionssirene längere Zeit ganz constant zu erhalten, und aus diesem Grunde war bei der Arbeit von Kohlrausch und Nippoldt ein zeitraubendes Beobachtungsverfahren nothwendig. Die folgenden Beobachtungen sind mit Anwendung der Brückencombination angestellt. Sie wurden im physikalischen Cabinet zu Göttingen ausgeführt und betreffen das Leitungsvermögen von Schwefelsäure und Salzsäure. Von letzterer ist bis jetzt überhaupt wenig bekannt; für Schwefelsäure fehlen noch ausgedehnte Untersuchungen über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur, auf welche ich meine Arbeit vorzugsweise gerichtet habe.

Die angewandte Combination verdeutlicht die schematische Zeichnung in Fig. 1 Taf. VI. In *m* befindet sich der inducirende Magnet, welcher auf der Axe einer Sirene befestigt ist. Dadurch, daß diese durch einen Luftstrom in Bewegung gesetzt und zum Tönen gebracht wird, ist es ermöglicht, mittelst eines dabei befindlichen Satzes Orgelpfeifen zu controliren, ob die Rotationsgeschwindigkeit während des Versuches genügend constant bleibt. Auf der einen

1) Vgl. auch Kohlrausch, diese Ann. Bd. CXLII, S. 427.

Seite geht der Strom von m nach A und theilt sich dort in die Zweige $AGBC$ und ADC . Im ersten Zweige tritt der Strom zunächst in die Flüssigkeitszelle f bei G ein und verläßt dieselbe bei E . Er durchfließt dann den Rheostaten r und vereinigt sich in C wieder mit dem Theilstrom ADC . Dieser durchläuft indessen die gleichen Widerstände w und w_1 . In C geht der ungetheilte Strom weiter durch die äußere Dynamometerrolle a , von wo derselbe wieder durch den Draht am zu dem inducirenden Magnet m gelangt. Zwischen B und D , d. h. einerseits zwischen Flüssigkeit und Rheostat, andererseits zwischen den gleichen Widerständen w und w_1 , ist die Bifilarrolle i des Dynamometers eingeschaltet. In dieser verschwindet der Strom, wenn

$$fw_1 = rw$$

oder da

$$w_1 = w$$

wenn

$$f = r \text{ ist.}$$

Um den Widerstand von f zu bestimmen, ist nur nöthig, den Widerstand r so zu wählen, daß die Bifilarrolle eine Stellung nahe der Ruhelage einnimmt. Wird nun r etwas geändert, so veranlaßt dieses eine andere Lage. Aus beiden Lagen kann dann durch Interpolation der Werth $r = f$ berechnet werden, für den der Strom in der Bifilarrolle vollständig verschwinden würde. Um von der vorausgesetzten Gleichheit der Widerstände w und w_1 unabhängig zu seyn, ist ferner im Stromkreise ein Commutator angebracht, welcher die Widerstände f und r zu vertauschen gestattet. Da durch Vertauschung derselben die Richtung des Stromes in der Bifilarrolle relativ gegen den Hauptstrom geändert wird, so erfolgt die Stellung der Bifilarrolle jetzt gleichweit von der Ruhelage, aber auf der andern Seite. Der Commutator gewährt somit zugleich durch die Verdoppelung der Ausschläge eine erhöhte Genauigkeit der Resultate.

Bei den Versuchen von Kohlrausch und Nippoldt

hatte sich die Nothwendigkeit sehr großer Elektroden gezeigt, um die Polarisation vollständig zu vermeiden; die damals gebrauchte Ueberbrückung getrennter Gefäße durch ein *U*-förmiges Glasrohr würde aber die willkürliche Herstellung beliebiger Temperaturen unmöglich gemacht haben. Daher diente zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit ein Glasgefäß, dessen Form in Fig. 1, Taf. VI bei *GE* angedeutet ist. Dasselbe wird gebildet von zwei Cylindern *G* und *E*, die durch eine angeschmolzene engere Glasröhre *f* verbunden sind. Der Durchmesser von *G* und *E* beträgt im Lichten etwa 40 Millimeter. Die Länge und der innere Durchmesser der Röhre *f* beträgt bei dem Gefäße No. I 248^{mm} und 5^{mm}, bei No. II 246^{mm} und 13^{mm}. In die Cylinder *G* und *E* wurden Elektroden aus Platinblech getaucht. Dieselben sind an Drähten aus gleichem Metall befestigt und besitzen eine halbcylinderförmige Gestalt, so daß sich ihre Oberfläche der Innenfläche der Gefäße *G* und *E* anschließt. Oben und unten werden die Hohlcylinder durch Platinbleche geschlossen. Die Oberfläche einer Elektrode beträgt etwa 2500 Quadratmillimeter.

Um eine leicht zu fixirende Stellung der Elektroden in der Flüssigkeit zu erreichen, hatte man dieselben an einer Platte aus Hartgummi befestigt, welche beide Cylinder *G* und *E* überbrückt. Dieselbe kann durch Schrauben fest auf das Glasgefäß geklemmt werden und besitzt der Länge nach einen Schlitz, in welchem zwei parallelepipedische Stücke Hartgummi verschiebbar sind. Diese tragen die Elektroden und können an beliebigen Stellen der Platte durch Schrauben festgestellt werden. Auf diese Weise wird es möglich, bei jedem Versuche die Elektroden wieder in dieselbe Lage zu bringen, die sie bei den vorhergehenden Versuchen einnahmen.

Die Flüssigkeitszelle stand während der Beobachtung in einem offenen Metallkasten, in welchem Wasser befindlich war. Dieses wurde durch eine Reihe darunter befindlicher Glasflammen erwärmt, und seine Temperatur an zwei Thermometern, in einigen Fällen nur an einem, ab-

gelesen. Die Thermometerkugeln standen mit der Glasröhre des Gefäßes unter Wasser in Berührung. Sollte nun bei einer bestimmten Temperatur beobachtet werden, so wurde die Höhe der Gasflammen durch theilweises Zudrehen des Gashahnes so weit moderirt, daß die Temperatur des Wassers einige Minuten nahezu constant blieb. Um eine gröfsere Genauigkeit zu erreichen, bestimmte man nicht zwei, sondern drei Mal den Abstand der Bifflarrolle von der Ruhelage für verschiedene Widerstände. Hieraus wurde dann der Widerstand der Flüssigkeit in einer Weise berechnet, die das später folgende Beispiel zeigen wird.

Der Rheostat *r* Fig. 1, Taf. VI besteht aus einer Anzahl von Drähten, welche zickzackartig auf einem Brett ausgespannt sind.

Zur besseren Veranschaulichung der Beobachtungsweise möge hier eine der Widerstandsbestimmungen für Schwefelsäure in ihrem ganzen Umfange angeführt werden.

Gewichtsprocente an $\text{H S O}_4 = 7,729$.

I. Eingeschalteter Wider- stand = 62,81 Siem.	II. Hinzugefügter Wider- stand = 3,64	III. Nochmals hinzugefügter Widerstand = 3,64
$n = 473,83$ $s = 469,64$	$s = 476,80$ $n = 465,83$	$n = 459,04$ $s = 483,97$
$s - n = - 4,19$	$s - n = + 10,97$	$s - n = + 24,93$

$$\begin{aligned}
 (1) \quad [I \ II] \quad 62,81 + \frac{4,19 \cdot 3,64}{15,16} &= 62,81 + 1,01 = 63,82 \\
 (2) \quad [II \ III] \quad 66,45 - \frac{10,97 \cdot 3,64}{13,96} &= 66,45 - 2,86 = 63,59 \\
 (3) \quad [I \ III] \quad 62,81 + \frac{4,19 \cdot 7,28}{29,12} &= 62,81 + 1,04 = 63,85
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 63,70 \\ \text{(Mittel)} \end{array}$$

Gesamtmittel = 63,77 Siem.

Temperatur = 32°,50 vor der Beobachtung

Temperatur = 33°,67 nach der Beobachtung

Mittlere Temperatur = 33°,09 C.

Wie man sieht, waren bei obiger Messung nach einander die Widerstände 62,81, sodann 66,45, drittens 70,09 eingeschaltet. Die den beiden Stellungen des Commutators, welcher Flüssigkeit und Rheostat zu vertauschen gestattete, entsprechenden Scalentheile sind zum Unterschiede durch s und n bezeichnet. Die neben s und n gesetzten Zahlen geben die jedesmalige Ruhelage der Bifilarrolle an, die aus fünf Elongationen bestimmt wurde. Die Differenz $s - n$ giebt den doppelten Werth der Differenz an, welchen man für die Ablenkung erhielte, wenn man die Ruhelage der Bifilarrolle bei vorhandenem und nicht vorhandenem Strome bestimmen würde. Das Vorzeichen von $s - n$ giebt zugleich die Richtung des Ausschlages an. Aus zwei Differenzen $s - n$ konnte durch Interpolation der Widerstandswerth bestimmt werden, für den der Strom in der Bifilarrolle verschwinden, d. h. $s - n = 0$ werden mußte. Es sind nun immer drei Werthe für den Widerstand berechnet und zwar aus der ersten und zweiten [I II], zweiten und dritten [II III] und ersten und dritten Beobachtung [I III]. Aus dem Mittel von [I II] und [II III] und dem Werthe [I III] wurde dann das Gesamtmittel genommen. Diese Art der Berechnung ist deshalb angewandt, um den Widerstand, der mit den Temperaturschwankungen während des Versuchs sich ebenfalls etwas ändert, für den mittleren Zeitpunkt der ganzen Beobachtung zu erhalten, für den auch das Mittel aus den Temperaturangaben gilt. Die Temperaturbestimmungen unter 50° geschahen an zwei Thermometern, deren Scale in fünftel Grade getheilt war. Dieselben waren mit einem Normalthermometer von Fastré verglichen. Bei höheren Temperaturen, die bei den Bestimmungen für Schwefelsäure bis zu 70° genommen wurden, geschah die Ablesung an zwei in ganze Grade getheilten Thermometern, deren feste Punkte bestimmt waren.

Da der Widerstand des Neusilberdrahtes mit der Temperatur wächst, so erschien eine Correction für die Widerstandswerthe nöthig, welche auf 0° reducirt wurden mittelst der Formel von Arndtsen für Neusilber¹⁾

1) Pogg. Annal. Bd. CIV, S. 1.

$$W_t = W_0 [1 + 0,00038736 \cdot t - 0,00000055776 \cdot t^2].$$

Den Gehalt an Schwefelsäure titrirte ich mittelst Kalilösung. Die specifischen Gewichte der Salzsäure wurden mit Hülfe der Mohr'schen Waage ermittelt.

Die Beobachtungsergebnisse.

Nach Vornahme der oben bezeichneten Correctionen ergaben sich für die zusammengehörigen Werthe der Widerstände W und Temperaturen t für Schwefelsäure die in Tabelle I angegebenen Zahlen. In derselben Weise wurden Widerstandsbestimmungen für Salzsäure ausgeführt, deren Resultate in Tabelle II angegeben sind. Sämmtliche Temperaturangaben beziehen sich auf die hunderttheilige Scala.

Tabelle I. Schwefelsäure.

Gefäß No. II. Gewichtspro- cente an H_2SO_4 pCt. = 7,729		Gefäß No. I. pCt. = 15,023		No. I. pCt. = 20,434		No. I. pCt. = 29,161		No. I. pCt. = 41,474	
t	W	t	W	t	W	t	W	t	W
9,33	83,95	8,29	237,54	8,22	196,29	6,34	183,84	8,72	196,52
13,51	79,47	13,46	220,02	29,62	144,14	8,48	173,97	13,80	176,44
30,24	64,81	30,34	180,41	37,99	131,34	21,14	142,45	15,59	170,87
32,18	64,13	33,86	171,89	55,80	112,18	60,41	91,43	39,47	117,22
43,45	57,71	36,68	166,25	59,33	109,14	65,89	87,22	55,68	97,26
50,34	54,91	42,24	163,53	67,69	103,47			69,38	84,67
70,42	48,80	50,78	146,90						
		57,11	140,59						
		59,01	141,60						
		59,36	140,37						
		67,83	131,21						
		69,62	130,77						

No. I. pCt. = 46,174		No. I. pCt. = 50,062		No. I pCt. = 54,706		No. II. pCt. = 95,327	
<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
8,14	220,15	7,73	249,07	8,59	287,83	3,39	329,63
30,96	144,01	19,52	195,29	14,24	253,73	11,74	259,74
39,59	127,57	24,82	178,08	35,43	172,36	22,58	193,53
40,30	125,56	26,83	171,05	41,58	158,24	40,69	129,08
53,11	108,01	31,67	157,25	56,11	130,44	57,02	95,68
68,26	91,70	35,09	151,66	57,63	129,35	70,18	77,11
		42,83	134,34	68,03	112,96		
		54,55	116,16				
		69,24	98,56				

Tabelle II. Salzsäure.

Gefäß No. II. Spec. Gewicht <i>S</i> = 1,030 (Wasser bei 4° = 1)		No. II. <i>S</i> = 1,0425		No. II. <i>S</i> = 1,089		No. II. <i>S</i> = 1,111	
<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
8,02	84,99	8,07	55,16	7,31	35,56	9,15	33,63
20,41	69,04	23,61	42,78	23,10	27,83	25,25	26,07
32,34	57,96	32,23	37,97	32,33	24,39	33,15	23,59

No. II. <i>S</i> = 1,1395		No. I. <i>S</i> = 1,1395		No. II. <i>S</i> = 1,151	
<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
9,05	34,95	7,31	179,15	10,11	35,21
23,09	27,55	21,74	142,68	24,68	28,98
32,72	24,84	32,84	122,25	33,09	25,56

Um die in Tabelle I und II angegebenen Widerstandswerthe, die in verschiedenen Gefäßen bestimmt waren, mit einander vergleichbar zu machen, mußte man die Werthe auf ein und dasselbe Gefäß reduciren. Dieses wurde dadurch erreicht, daß man den Widerstand derselben Flüssigkeit, nämlich der Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,1395, in beiden Gefäßen bestimmte. Es ergab sich daraus das Verhältniß des Widerstandes einer Flüssigkeit in Gefäß II zu dem derselben Flüssigkeit in I gleich $\frac{II}{I} = 0,2038$.

Zur Auffindung des auf Quecksilber bezogenen Leitungsvermögens der Flüssigkeiten diente die von K. und N. gegebene Zahl 0,000077274 für das Maximalleitungsvermögen der Schwefelsäure bei 22°. Zuerst wurden die Beobachtungen für die Procentgehalte p gleich 15,023, 20,434, 29,161, 41,474 (Tab. I) in Gleichungen von der Form $\frac{1}{W} = a + bt + ct^2$ dargestellt, deren Coëfficienten mit kleinsten Quadraten ermittelt wurden. Hieraus ergaben sich die vier Werthe für $t = 22^\circ$. Dieselben wurden in die Form

$$\frac{1}{W} = A + Bp + Cp^2 + Dp^3$$

zusammengefaßt, aus denen der Minimalwerth von W gleich $W_{\min}$ sich in bekannter Weise berechnen liefs. Als dann ist 0,000077274 $\cdot W_{\min}$ der Reductionsfactor, mit welchem die Werthe $\frac{1}{W}$ (Tab. I und II) multiplicirt werden müssen, um das Leitungsvermögen auf Quecksilber gleich 1 zu beziehen. In den folgenden Tabellen III und IV sind die so erhaltenen Werthe für die Leitungsfähigkeiten L in der zweiten Columnne unter „beobachtet“ angegeben. Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers ist dabei gleich 10^8 gesetzt. In Tabelle III bezeichnen die Zahlen p die in 100 Gewichtstheilen Säure enthaltenen Gewichtstheile H_2SO_4 . In IV geben die Zahlen s die specifischen Gewichte der einzelnen Flüssigkeiten bei 15° an; das specifische Gewicht

von Wasser bei $+4^{\circ}$ ist dabei gleich 1 angenommen.
 Ueber die Bedeutung der „berechneten“ Zahlen vgl. den
 letzten Abschnitt.

Tabelle III. Schwefelsäure.

Procentgehalt $p = 7,729$ Leitungsfähigkeit				$p = 15,023$			
Temp. t	L		Diff. D	t	L		D
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
$^{\circ}$				$^{\circ}$			
9,33	2634	2642	— 8	8,29	4566	4525	+ 41
13,51	2782	2803	—21	13,46	4930	4909	+ 21
30,24	3411	3399	+12	30,34	6012	6081	— 69
32,18	3447	3465	—18	33,86	6311	6310	+ 1
43,45	3831	3814	+17	36,68	6525	6490	+ 35
50,34	4026	4012	+14	50,78	7384	7335	+ 49
70,42	4531	4513	+18	57,11	7715	7687	+ 28
				59,01	7660	7789	—129
				67,83	8267	8243	+ 24
				69,62	8295	8330	— 35

$p = 20,434$				$p = 29,161$			
t	L		D	t	L		D
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
$^{\circ}$				$^{\circ}$			
8,22	5526	5534	— 8	6,34	5900	5916	—16
29,62	7525	7530	— 5	8,48	6235	6170	+65
37,99	8259	8253	+ 6	21,14	7615	7650	—35
55,80	9669	9684	—15	60,41	11863	11894	—31
59,33	10047	9950	+97	65,89	12435	12444	— 9
67,69	10483	10557	—74				

$p = 41,474$				$p = 46,174$			
t	L		D	t	L		D
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
$^{\circ}$				$^{\circ}$			
8,72	5520	5553	—33	8,14	4927	4944	—17
13,80	6168	6157	— 9	30,96	7532	7515	+17
15,59	6348	6370	—22	39,59	8503	8504	— 1
39,47	9254	9207	+47	40,30	8639	8586	+53
55,68	11153	11139	+14	53,11	10043	10071	—28
69,38	12812	12755	+57	68,26	11829	11854	—25

$p = 50,062$				$p = 54,706$			
t	L		D	t	L		D
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
$^{\circ}$				$^{\circ}$			
7,73	4355	4350	+ 5	8,59	3768	3759	+ 9
19,52	5554	5563	— 9	14,24	4275	4268	+ 7
24,82	6091	6118	—27	35,53	6293	6266	+27
26,83	6341	6330	+11	41,58	6855	6858	— 3
31,67	6898	6844	+54	56,11	8315	8322	— 7
35,09	7152	7210	—58	57,63	8386	8478	—92
42,83	8074	8048	+26	68,02	9603	9568	+35
54,55	9338	9340	— 2				
69,24	11005	11000	+ 5				

$p = 95,327$			
t	L		D
	beob.	berechn.	
$^{\circ}$			
3,39	671	666	+ 5
11,74	851	858	— 7
22,58	1142	1143	— 1
40,69	1713	1709	— 4
57,02	2311	2314	— 5
70,18	2867	2867	0

Tabelle IV. Salzsäure.

Spec. Gew. bei 15° (das des Wassers bei + 4° = 1 gesetzt)				$s = 1,0425$			
$s = 1,030$							
t	L		D	t	L		D
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
$^{\circ}$				$^{\circ}$			
8,02	2601	2598	+ 3	8,07	4008	4000	+ 8
20,41	3202	3206	— 4	23,61	5168	5175	— 7
32,34	3814	3805	+ 9	32,23	5823	5827	— 4

$s = 1,089$				$s = 1,111$			
t	L		D	t	L		D
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
7,31 ⁰	6217	6188	+29	9,15 ⁰	6574	6592	-18
23,10	7944	7994	-50	25,25	8480	8457	+23
32,33	9065	9051	+14	33,15	9372	9372	0

$s = 1,1395$				$s = 1,151$			
t	L		D	t	L		D
	beob.	berechn.			beob.	berechn.	
7,31 ⁰	6055	6126	- 71	10,11 ⁰	6279	6220	+ 59
9,05	6326	6315	+ 8	24,68	7629	7737	-108
21,74	7602	7694	- 94	33,09	8650	8612	+ 38
23,09	8025	7841	+184				
32,72	8900	8887	+ 13				
32,84	8873	8900	- 27				

Um nun die Beobachtungen in Gesetze zusammenzufassen, wurde das Leitungsvermögen der Schwefelsäure dargestellt durch Gleichungen von der Form

$$L = L_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

in denen t die Temperatur bedeutet, L_0 , α und β dagegen constante Coëfficienten bezeichnen. Für Salzsäure, bei welcher die Beobachtungstemperaturen nicht weit genug ausgedehnt sind, um die Aenderung zweiter Ordnung zu berechnen, wurde die Form $L = L_0 (1 + \alpha t)$ angewandt.

Ich füge hier gleich zwei Tabellen bei, welche die Endresultate der Arbeit übersichtlich enthalten, indem bezüglich des Ganges der Rechnung auf den letzten Abschnitt verwiesen wird.

Wie früher ist das Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° gleich 10⁸ angenommen.

Tabelle V. Schwefelsäure.

Gewichtsprocente p an HSO_4	Leitungsfähigkeit L_0 bei 0°	α	β
5	1543	0,01768	—0,00006214
10	2722	1902	6002
15	3881	2031	5589
20	4659	2156	4976
25	5059	2275	4162
30	5142	2390	3149
35	4979	2500	1935
40	4640	2606	0521
45	4172	2706	+0,00001093
50	3578	2802	2908
55	3974	2893	4923
60	2423	2979	7138
70	1587	3136	+0,00012168
80	1053	3275	18000
90	719	3394	24633
100	507	3494	32066

Tabelle VI. Salzsäure.

Spec. Gewicht s bei 15°	Leitungsfähigkeit L_0 bei 0°	α
1,03	2200	0,02255
1,04	3181	2235
1,05	3940	2215
1,06	4509	2195
1,07	4916	2176
1,08	5191	2156
1,09	5368	2136
1,10	5488	2116
1,11	5531	2096
1,12	5511	2077
1,13	5439	2057
1,14	5325	2037
1,15	5183	2017
1,16	5022	1997

Die bereits von Beetz ¹⁾ am Zinkvitriol nachgewiesene Verschiebung des Maximums mit der Temperatur zeigt sich bei beiden Säuren. Berechnet man nämlich den Procentgehalt der Maximumsäure bei verschiedenen Tempe-

1) Pogg. Annal. Bd. CXVII, S. 1.

raturen aus Gleichungen von der Form $L = a + bp + cp^2$, so ergaben sich für Schwefelsäure Werthe, die in der folgenden Tabelle angegeben sind. Die erste Columnne derselben enthält die Temperaturen t , die zweite den Procentgehalt $p_{\max}$, der entsprechenden Maximumsäure, die dritte die Differenz d der Procentgehalte von 10^0 zu 10^n .

t	$p_{\max}$	d
0	30,2	
10	30,9	0,7
20	31,7	0,8
30	32,5	0,8
40	33,3	0,8
50	34,1	0,8
60	34,8	0,7
70	35,4	0,6

Man sieht aus der Tabelle, daß das Maximum bei einem um so höheren Procentgehalte eintritt, je höher die Temperatur ist. Die dritte Columnne zeigt, daß die Verschiebung des Maximums näherungsweise der Temperatur proportional erfolgt.

Salzsäure hat eine geringere Verschiebung und, was sehr merkwürdig erscheint, im umgekehrten Sinne; denn bei dieser Flüssigkeit nehmen die Zunahmecoëfficienten α mit wachsender Concentration ab.

Das Maximum des Leitungsvermögens tritt nach Kohlrausch und Nippoldt für Schwefelsäure von 22^0 ein bei dem specifischen Gewichte 1,233, d. h. nach der Tabelle von Bineau bei dem Procentgehalte 31,56. Aus meinen Beobachtungen berechnet sich der entsprechende Werth zu 30,88 Proc., zeigt also eine Abweichung von 0,68 Proc. Man sieht, daß der Werth 30,88 nicht in die Reihe der oben unter $p_{\max}$ gegebenen Zahlen paßt. Diese Abweichung erklärt sich daraus, daß derselbe aus einer Gleichung dritten Grades berechnet ist, während die Zahlen in der zweiten Columnne der letzten Tabelle nur aus quadratischen Gleichungen berechnet sind. Diese Vereinfachung der Rechnung glaubte ich mir erlauben zu dür-

fen, da das Hauptinteresse der letzten Tabelle weniger auf den Zahlen der zweiten als vielmehr auf denen der dritten Columnne beruht.

Vergleiche ich die von mir gewonnenen Resultate für Schwefelsäure mit denen von K. und N., indem ich aus Tab. V die Leitungsvermögen für 22° berechne, für welche Temperatur die von K. und N. gegebene Tabelle gilt, so läßt der Grad der Uebereinstimmung sich aus folgender Tabelle ersehen, in welcher zu dem in der ersten Spalte gegebenen Leitungsvermögen die zugehörigen Procentgehalte nach meinen, sowie nach den Beobachtungen von K. und N., angegeben sind.

L_{22}	G.	K. u. N.
	p	p
2082	5	5,64
3925	10	10,51
5527	15	15,04
6769	20	20,75
7474	25	26,09
7723	30	30,89
7619	35	35,92
7258	40	39,48
6679	45	44,04
5832	50	49,46
4933	55	54,64
4107	60	59,26

Die Beobachtungen von K. und N. betreffen nur die Concentrationen zwischen 8 und 60 Proc. Zu den sich auf höchstens etwa 1 Proc. belaufenden Unterschieden ist noch zu bemerken, daß ich die Gehalte titrirte, während die andern aus specifischen Gewichtsbestimmungen nach der Tabelle von Bineau entnommen wurden.

Es scheint ferner für die absoluten Bestimmungen aus der späteren Arbeit von Kohlrausch über die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten ¹⁾ zu folgen, daß die Polarisation bei der Größe der bisher angewandten blanken Platinelektroden, wenn auch sehr ge-

1) Pogg. Annal. Bd. CXLVIII, S. 143.

ring, doch nicht ganz unmerklich gewesen ist, woraus eine Unsicherheit der absoluten Werthe des Leitungsvermögens von wenigen Procenten hervorgehen könnte. Für den Hauptzweck der vorliegenden Arbeit, nämlich die Aenderungen mit der Temperatur; ist dieser Einfluß jedenfalls von untergeordneter Bedeutung.

Die von K. und N. gelegentlich gefundenen Coëfficienten, welche die Zunahme des Leitungsvermögens für 1° angaben, stimmen mit den meinigen weniger gut überein, was aus der Schwierigkeit der damaligen Beobachtungsmethode, aus den geringen Temperaturdifferenzen (20° bis 28°) und aus einem Beobachtungsfehler zu erklären ist, welcher die Werthe No. 5 und 6 in der Tabelle S. 382 (Ann. CXXXVIII) für die geringste Concentration offenbar zu klein ergeben hat. Berücksichtigt man diese nicht, so wird die Uebereinstimmung wesentlich besser. Die eingehende Vergleichung würde indessen zwecklos seyn, weil die Temperaturcoëfficienten von K. und N. nur die Bedeutung von Annäherungen haben.

Berechnung und gesetzmäßige Beziehungen der
Temperaturcoëfficienten.

Die Abhängigkeit des Leitungsvermögens L der Schwefelsäure von der Temperatur t läßt sich nach S. 389 durch eine quadratische Gleichung von der Form $L = L_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ darstellen. Folgende Tabelle giebt in der ersten Columne die Procentgehalte p und in der zweiten und vierten unter „gefunden“ die Werthe von α und β , wie sie sich für jede Concentration ergeben.

p	gefunden α	berechn. α	gefunden β	berechnet β	gefund. L_0	berechn. L_0
7,759	0,01907	0,01841	-0,00006442	-0,00006123	2239,6	2264,7
15,023	0,01950	0,02032	-0,00005059	-0,00005536	3940,7	3885,6
20,434	0,02249	0,02166	-0,00006074	-0,00004913	4678,6	4710,7
29,161	0,02205	0,02371	-0,00001619	-0,00003333	5217,6	5147,2
41,474	0,02663	0,02634	+0,00000161	-0,00000066	4485,3	4516,1
46,174	0,02830	0,02729	+0,00000403	+0,00001501	4005,6	4041,9
50,062	0,02801	0,02803	+0,00002999	+0,00002932	3569,7	3570,0
54,706	0,02870	0,02887	+0,00004745	+0,00004779	3012,5	3003,8
95,327	0,03440	0,03450	+0,00028588	+0,00028493	594,5	594,2

Da eine graphische Darstellung der Abhängigkeit des α und β von p vermuthen läßt, daß sich α und β durch Gleichungen von der Form

$$\alpha = a + b p + c p^2$$

$$\beta = a_1 + b_1 p + c_1 p^2.$$

darstellen lassen, so sind zwei solche Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Es ergab sich

$$\alpha = 0,016288 + 0,000282621 \cdot p - 0,00000096072 \cdot p^2$$

$$\beta = \frac{1}{10} \left[-6,22668 - 0,017551 \cdot p + 0,0040048 \cdot p^2 \right].$$

Aus diesen Formeln sind die unter „berechnet“ in der dritten und fünften Columne der obigen Tabelle angegebenen Werthe von α und β berechnet.

Man sieht, daß α und β bei wachsendem Procentgehalte fortwährend im algebraischen Sinne wachsen. Es geht dabei β von negativen zu positiven Werthen über, so daß die Curven, welche die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur darstellen, in zwei Gruppen zerfallen, von denen die eine der Abscissenaxe die concave, die andere die convexe Seite zuwendet. Der Uebergang von der einen zur andern Gruppe wird durch eine gerade Linie vermittelt, für welche $\beta = 0$, d. h. das Leitungsvermögen innerhalb der Beobachtungsgränzen genau der Temperatur proportional ist. Dieses tritt nach der Gleichung für β ein für den Procentgehalt 41,7.

Fig. 2, Taf. V stellt die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur graphisch dar. Als Abscissen sind die Temperaturen, als Ordinaten die berechneten Werthe des Leitungsvermögens aufgetragen. Die den einzelnen Curven beigesetzten Zahlen 10, 20... geben den Procentgehalt der Säure an, für welchen jede Curve construirt ist.

Ganz ähnliche Curven hat Beetz bei der Untersuchung des Leitungsvermögens von Zinkvitriol erhalten, wie unmittelbar aus Fig. 4, Taf. I seiner Abhandlung¹⁾ zu ersehen ist. Allerdings zeigen einige seiner Curven Wendepunkte; läßt man diese indessen außer Acht, indem man den Lauf der Curven nur bis etwa 50° verfolgt, so zeigt sich ein ganz analoges Verhalten zwischen den Curven des Zinkvitriols und der Schwefelsäure, indem die Curven für die niederen Concentrationen ihre concave Seite der Coordinatenaxe zuwenden, auf welcher die Temperaturen aufgetragen sind, während die für stärkere Concentrationen ihre convexe Seite jener Axe zukehren.

Nach Berechnung der α und β ist noch an L_0 eine Correction angebracht worden. Aus den berechneten α und β wurde nämlich für jede Beobachtung des Leitungsvermögens L und der Temperatur t der Werth

$$L_0 = \frac{L}{1 + \alpha t + \beta t^2}$$

berechnet und aus den so für einen Concentrationsgrad bestimmten Zahlen L_0 das Mittel genommen. Diese Mittelwerthe sind in der letzten Columnne der Tabelle S. 394 unter „berechnet“ angegeben, während die vorletzte Columnne unter „gefunden“ die Werthe von L_0 enthält, wie sie die directe Berechnung der Formel für die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur für jede einzelne Concentration ergab.

Mittelst der in der letzten Tabelle unter „berechnet“ angegebenen Werthe sind nun für jede der untersuchten Säuren die Werthe des Leitungsvermögens L berechnet,

1) Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 1.

welche den in Tabelle III S. 387 — 388 bezeichneten Temperaturen entsprechen. In derselben Tabelle sind unter „berechnet“ die so berechneten L angegeben. Die letzte Columnne enthält unter D die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung. Es sind ferner mittelst der Formeln für α und β die Werthe von α und β für die Procentgehalte 5, 10, 15 . . . 100 berechnet und in Tabelle V S. 390 in der dritten und vierten Columnne bemerkt. In der zweiten Columnne dieser Tabelle sind die jedem Procentgehalte entsprechenden Werthe von L_0 angegeben. Durch die Zahlen der Tabelle V sind demnach alle Daten gegeben, um das Leitungsvermögen der Schwefelsäure von beliebiger Concentration und Temperatur zu berechnen.

Eine Eigenschaft der für Schwefelsäure gefundenen Temperaturcurven dürfte noch erwähnenswerth seyn; die Curven verlaufen nämlich, wenn man sie weit über die Beobachtungsgränzen hinaus fortgesetzt denkt, nahezu durch denselben Punkt der Coordinatenaxe, auf der die Temperaturen aufgetragen sind. Berechnet man nämlich aus der Gleichung $1 + \alpha t + \beta t^2 = 0$ für jede Säure den Werth t , so ergibt sich für jeden Procentgehalt p

p	t
7,729	—45,5
15,023	—45,8
20,434	—40,1
29,161	—43,9
41,474	—37,6
46,174	—35,5
50,062	—37,2
54,706	—37,1
95,327	—49,1

Ein dem vorhin beschriebenen ganz ähnliches Verfahren ist zur Herstellung einer Rechnungsmethode für das Leitungsvermögen von Salzsäure angewandt. Für die Coëf-

ficienten α der für jeden Concentrationsgrad berechneten Gleichungen $L = L_0 (1 + \alpha t)$ ergaben sich Werthe, welche nach einer graphischen Darstellung nahezu proportional sind dem specifischen Gewichte und bei wachsendem specifischen Gewichte abnehmen. Es wurde daher eine lineare Gleichung für die Abhängigkeit der Coëfficienten α vom specifischen Gewichte s berechnet. Es ergab sich

$$\alpha = 0,04294 - 0,01980 \cdot s.$$

Wie bei Schwefelsäure sind auch hier an L_0 noch Correctionen angebracht, indem statt der anfänglich berechneten Werthe L_0 solche an die Stelle gesetzt sind, welche sich für jede untersuchte Concentration als Mittel der durch den Ausdruck

$$L_0 = \frac{L}{1 + \alpha t}$$

berechneten Werthe ergaben. Die folgende Tabelle zeigt die Werthe der Coëfficienten α und L_0 in doppelten Reihen, wie dieses bei den Coëfficienten der Schwefelsäure S. 394 der Fall ist.

s	gefunden α	berechnet α	gefunden L_0	berechnet L_0
1,0300	0,02274	0,02255	2194,6	2200,3
1,0425	0,02209	0,02230	3399,8	3390,1
1,0890	0,02122	0,02138	5362,7	5351,5
1,1110	0,02114	0,02094	5515,6	5532,0
1,1395	0,02061	0,02038	5315,3	5331,8
1,1510	0,01991	0,02015	5184,2	5167,1

Aus den in dieser Tabelle unter „berechnet“ angegebenen Werthen α und L_0 sind die in Tabelle IV S. 388 unter „berechnet“ angeführten Werthe von L bestimmt. Die letzte Columne jener Tabelle giebt die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung an.

Aus den Formeln für α wurden die Werthe dieser Coëfficienten für die in Tabelle VI S. 390 in der ersten Columne angegebenen specifischen Gewichte berechnet.

Aus den Werthen L_0 sind ebenfalls die entsprechenden Zahlen durch Interpolation bestimmt. Die Tabelle VI enthält somit alle Daten, um innerhalb der Beobachtungsgrößen den Werth des Leitungsvermögens von Salzsäure für eine gegebene Temperatur und Concentration zu berechnen.

IV. *Untersuchung über die galvanische Polaris- sation und die Vertheilung des Stromes in Elek- trolyten; von Friedrich C. G. Müller in Osnabrück.*

(Schluß von S. 303.)

§. 4.

Amalgamirte Zinkplatten in verdünnter Schwefelsäure.

Sämmtliche Platten waren durch den Mechanikus aus Zinkblech genau rechteckig und von vorgeschriebener Breite angefertigt. Die Amalgamirung wurde kurz vor dem Gebrauche dadurch bewerkstelligt, daß die Platte 20 Sec. lang in ein Gefäß mit concentrirter Sublimatlösung getaucht, abgerieben und mit Wasser abgespült ward. So hat man es in in seiner Gewalt, eine dünne, dabei aber gleichmäßige, Quecksilberschicht aufzutragen, was bei dem gebräuchlichsten Verfahren nicht der Fall ist.

I. Gutes Brunnenwasser mit etwa 1,4 Proc. reiner Schwefelsäure.

Widerstandsbestimmungen.

1) Zu Anfang der Untersuchung.
Canalbreite 8 Centm.; Tiefe 7,25. Der Widerstand eines Centimeters dieses Flüssigkeitsprismas wurde gefunden

11,40 11,20 11,12 10,94

Mittel 11,164

$$W = 8 \cdot 7,25 \cdot 11,164 = 647,51.$$

A. Schütz lith.