VIII. Beiträge zu den Beziehungen zwischen Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen; von Carl Stephan in Görlitz.

(Theilweise umgearbeitete Inauguraldissertation; mitgetheilt vom Hrn. Verfasser).

Einleitung.

Den Ausgangspunkt vorliegender Arbeit bildet die bekannte Annahme, dass der electriche Widerstand einer Lösung sich zusammensetzt aus den Bewegungswiderständen, welche die Bestandtheile des Electrolytes an den Theilchen des Lösungsmittels, aneinander und vielleicht noch an unzersetzten Moleculen des Electrolytes finden, während das lösende Medium nur als Mittel dient, in welchem die Wanderung der Ionen stattfindet. Bei verdünnten Lösungen vereinfacht sich, wie F. Kohlrausch¹⁾ bemerkt, dieser Vorgang der Leitung: je mehr nämlich die Anzahl der Theilchen des Lösungsmittels diejenige des Electrolytes überwiegt, desto mehr wird wesentlich nur die moleculare Reibung der Ionen an den Theilchen des Lösungsmittels, nicht aber ihre Reibung aneinander in Betracht kommen, sodass also der electriche Widerstand sehr verdünnter Lösungen nur eben bestünde aus der Reibung der Ionen und der durch ihre Bewegung mitbewegten Theilchen des Lösungsmittels.

Die Aehnlichkeit, welche nach dieser Vorstellung zwischen „electrolytischer“ und „innerer Reibung“ besteht, hat mehrfach Anlass gegeben, nach Analogien zwischen diesen beiden Arten der Reibung, oder zwischen ihren Reciproken, dem electriche Leitungsvermögen und der Fluidität zu suchen.

Um die Fluidität des Mediums, in dem die Bewegung der Ionen geschieht, zu ändern, hat man verschiedene Mittel angewandt.

G. Wiedemann²⁾ erreichte diesen Zweck durch Aende-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 167. 1879.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 229. 1856.

zung der Concentration und fand für Lösungen von CuSO_4 ...etc. das galvanische Leistungsvermögen dem Salzgehalt direct, dem Reibungscoefficienten der Lösung umgekehrt proportional. Augenscheinlich liegen hier aber ziemlich complicirte Verhältnisse vor, und man vermag nicht den Einfluss der einzelnen massgebenden Umstände auf das galvanische Leistungsvermögen zu trennen.

Grottrian¹⁾ variirte die Temperatur der untersuchten Lösungen, wodurch er den Vortheil eines gleichbleibenden Procentgehaltes erreichte, und constatirte die grösste Aehnlichkeit zwischen den Aenderungen der Fluidität und der Leitungsfähigkeit durch die Temperatur. Da er jedoch meist concentrirte Lösungen benutzte, bei denen der Leitungsvorgang ein verwickelter ist, so sind auch die von ihm gefundenen Beziehungen theils verwickelter, theils unbestimmter Natur.

Ich selbst habe einen dritten Weg eingeschlagen, nämlich das Lösungsmittel geändert und Lösungen geringer Concentration (nicht über 5 Proc.) von:

in mehreren Gemischen von Wasser und Alkohol bei verschiedenen Temperaturen in Beziehung auf ihre galvanische Leitungsfähigkeit untersucht. Ferner wurde die Fluidität des Lösungsmittels bestimmt.

Die Beobachtungen sind zunächst zu einer Vergleichung der Temperaturcoefficienten des Leistungsvermögens und der Fluidität des Lösungsmittels verwerthet, dann ist unter Hinzuziehung der Messungen von Kohlrausch über wässrige Lösungen der Einfluss der Fluidität des Lösungsmittels auf die galvanische Leitungsfähigkeit betrachtet.

Für die Beschränkung auf verdünnte Lösungen waren die schon oben angedeuteten Erörterungen von Kohlrausch massgebend, der darauf hinwies, dass man die Vorgänge bei der Electrolyse am vortheilhaftesten an verdünnten Lösungen studiren könne.

1) Grottrian, Pogg. Ann. 157. p. 130. 1876 und Wied. Ann. 8. p. 530. 1879.

Unbedenklich erweitere ich seine Ausführungen dahin, dass bei verdünnten Lösungen auch etwa vorhandene Beziehungen zwischen Fluidität und electrischem Leitungsvermögen sich klarer und deutlicher zu erkennen geben werden als bei den concentrirten. Je bedeutender ferner die innere Reibung der lösenden Flüssigkeit ist, und je grösser demnach der Widerstand, den dieselbe den wandernden Bestandtheilen entgegensetzt, um so mehr wird voraussichtlich der Einfluss der inneren Reibung auf das galvanische Leitungsvermögen die Einwirkungen anderer, dasselbe bedingenden Factoren überwiegen, und um so eher kann man hoffen, die Beziehungen zu erkennen, die zwischen electrischer und innerer Reibung bestehen. Dies bestimmte zum Theil die Wahl des Lösungsmittels: Gemische aus Alkohol und Wasser, deren manche nach Poiseuille¹⁾ eine mehr als dreimal so grosse innere Reibung besitzen, als das Wasser.

Die Beobachtungen geschahen im physikalischen Institute der Universität Breslau; Wägungen wurden auf einer grossen Staudinger'schen Kilogrammwaage (die bei geringen Belastungen auf 1 mg etwa 1,4 Scalentheile Ausschlag gab), spec. Gewichtsbestimmungen auf einer Mohr'schen Waage, welche die vierte Decimale zu schätzen erlaubte, ausgeführt. Die beobachteten Werthe der spec. Gewichte wurden wegen des Gewichtes der verdrängten Luft corrigirt. Zur Berechnung des Gehaltes der Flüssigkeiten an absolutem Alkohol benutzte ich die Tabellen von Mendelejeff.²⁾

An dieser Stelle habe ich den Herren Prof. Dr. Dorn und Dr. Meyer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die sie mir zu Theil werden liessen, und für das Wohlwollen, mit dem sie mir unter missgünstigsten Verhältnissen stets entgegengekommen sind. Ebenso danke ich den Herren Dr. Kuschel und Dr. Schumann, welche mir bei dem chemischen Theile der Untersuchung mit ihrem Rathe zur Seite standen.

1) Poiseuille, Mém. des savants étrang. 9.

2) Musprat, Chemie.

Beobachtungen.

Meine Beobachtungen waren zweifacher Art; die einen bezweckten die Gewinnung der Reibungsconstanten der Lösungsmittel, die anderen die Bestimmung der Leitungsfähigkeiten der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Ich beschreibe zunächst die ersteren.

Es waren

Strömungsversuche

angestellt mit einem Apparate, wie ihn ähnlich Hr. Prof. Dorn sich früher zu eigenen Untersuchungen construiert hatte. Die beigelegte Fig. 1 mag ihn veranschaulichen. Aus einer sehr grossen Flasche (*f*) führen luftdicht drei Röhren, die durch Schläuche von ungeschwefeltem Kautschuk, bez. mit dem Recipienten einer Luftpumpe, einem Manometer (*m*) und einer Vorlage (*v*) verbunden sind. An letzterer ist durch einen Gummischlauch eine kleine Pipette (*p*) befestigt, an

Fig. 1.

der durch zwei Marken ein bestimmtes Volumen abgetheilt ist; an der Pipette sitzt die Capillare (*c*), und beide tauchen in einen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Cylinder, der umgeben wird von dem als Heizbad dienenden, wassergefüllten Becherglase. Wesentlich sind an dem Apparate noch Thermometer zur Bestimmung der Temperatur der strömenden Flüssigkeit. (Der Beobachter hatte zwei in ihren Angaben

möglichst verglichene Thermometer, von denen leider das ungenauere, in Grade getheilte innerhalb der strömenden Flüssigkeit Platz fand, während das bessere Instrument — es war in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt — seiner bedeutenden Länge wegen im Wasserbade untergebracht werden musste.) Von Wichtigkeit sind endlich die beiden Hähne *h* und *h'*; der eine (*h*) verschliesst die zur Luftpumpe führende Röhre, der andere

(*h'*) trennt den Raum der Pipette von dem der Vorlage und der grossen Flasche. Sollte beobachtet werden, so wurde nach Verdünnung der Luft in der Flasche (*f*) *h* geschlossen, *h'* geöffnet, und der Zeitraum gemessen, innerhalb dessen sich das zwischen den Marken der Pipette liegende Volumen mit Flüssigkeit erfüllte. Aus dieser Zeit, aus dem durch das Manometer angezeigten Drucke und den Dimensionen der Pipette und Capillare konnte alsdann nach dem Poiseuille'schen Gesetze die Constante der inneren Reibung für die Temperatur bestimmt werden, welche das Thermometer anzeigte.

Zur Zeitmessung diente eine Secunden schlagende Pendeluhr, die in der Nähe des Apparates stand. Bei der Bestimmung des Druckes, welcher die Flüssigkeit durch die Capillare trieb, wurde als Temperatur des Quecksilbers im Manometer die Temperatur der Umgebung angenommen. Eine Regulirung desselben, wie sie z. B. Rosencranz¹⁾ anwandte, konnte hier nicht angebracht werden. Darum verminderte sich während eines jeden Versuchs die Differenz der Quecksilberhöhen in den Schenkeln des Manometers, und zwar, je nach der Natur der strömenden Flüssigkeit, in höherem oder geringerem Grade. Bei reinem Wasser betrug die Veränderung des Manometerdruckes bis zu 1 mm Quecksilber; enthielt aber die strömende Flüssigkeit Alkohol und lief bei höherer Temperatur in die Pipettenkugel, so wuchs die Verminderung auf das Doppelte und Dreifache. Zur Rechnung wurde stets das arithmetische Mittel aus den am Anfange und am Ende jedes Versuches abgelesenen Quecksilberständen benutzt. Infolge dieser Verhältnisse war es von Vortheil, einen möglichst hohen Druck anzuwenden; dies habe ich gethan, so weit es erlaubt schien ohne Gefahr für die grosse Flasche. An dem durch das Manometer angezeigten Druck musste noch eine Correction angebracht werden wegen der Niveaudifferenzen der Flüssigkeiten im Cylinder und der Pipette. Die Fig. 2 wird die dabei in Betracht kommenden Verhältnisse überblicken lassen; sie stellt den

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

oberen Theil des Cylinders (*g*) vor; in ihm die Pipette und Capillare in derjenigen Stellung, welche mir am vortheilhaftesten erschien. Das untere Ende der Capillare befindet sich in ziemlicher Entfernung von dem Boden des Cylinders; denn da die Flüssigkeiten wegen ihres Gehaltes an Alkohol nicht filtrirt werden durften, musste angenommen werden,

Fig. 2.

dass sich am Boden des Cylinders mechanische Bestandtheile absetzten; — zu dem Ende habe ich auch vor jedem Versuche die Flüssigkeit sich selbst überlassen. — Damit glaubte ich am besten das Aufsaugen von Unreinigkeiten in die Capillare verhindern zu können.

(*d*) ist ein Deckel, der die Verdunstung des Alkohols verhindern sollte, (*w*) das Wasserbad, welches die Capillare in

ganzer Ausdehnung, von der Kugel der Pipette aber nur einen Theil umgab, weil das sehr hohe Becherglas im Verhältniss zur Länge der Capillare und Pipette um ein geringes zu niedrig war.

Am Anfange eines jeden Versuchs stand nun die Flüssigkeit im Cylinder in einer Horizontalen mit der oberen Marke der Pipette; zu Ende beim Punkte *b*. Die Entfernung $\overline{mb}$ wurde mehrere male auf 18 mm bestimmt. Zwischen den Marken *m* und *m'* lag eine Strecke von 70 mm. Behalf ich mich also mit einem Mittelwerthe, so hatte ich von dem Manometerdrucke, der die Flüssigkeit in die Capillare trieb, den Druck einer Flüssigkeitssäule abziehen, die vom unteren Ende der Capillare bis in die Mitte von $\overline{mm'}$ reichte. — Die Marken waren gleichweit von dem Umfange der Pipettenkugel entfernt — und hinzuzuzählen war der Druck einer Flüssigkeitssäule von demselben Anfange aus bis in die Mitte von $\overline{mb}$; d. h. der Manometerdruck war um 26 mm Flüssigkeitsdruck zu vermehren.

Dies war die einzige Correction, welche an den beobachteten Zahlen angebracht wurde. Die Veränderungen der Dimen-

sionen der Capillare und Pipette durch die Temperatur, sowie der Umstand, dass die Pipettenkugel nicht vollständig von dem Wasserbade umgeben, und darum die eingeströmte Flüssigkeit nicht mehr genau die Temperatur des Versuchs besass, bei welcher das in der theoretischen Formel auftretende Volumen gemessen werden sollte, konnten nur eine minimale Fehlerquelle abgeben.

Fehler konnten endlich durch die Schwierigkeit entstehen, die Temperatur des Wasserbades während der lange dauernden Versuche allein durch untergesetzte Flammen constant zu erhalten. Von fünf zu fünf Minuten wurde die Temperatur vermerkt und als Versuchstemperatur das Mittel genommen. Bei den meisten der späteren Versuche gelang es, durch Probiren der Flamme eine solche Stellung zu geben, dass eine Schwankung des Thermometers nicht eintrat.

Die Länge der Capillare betrug $l = 23,13$ cm. Ihr Radius war durch Wägung des von ihr gefassten Quecksilbers bestimmt worden, $r = 0,014545$ cm. Das Volumen der Pipette — ebenfalls durch Wägung ermittelt — war $v = 24,5418$ ccm, während das Volumen der grossen Flasche zu schätzen ist auf 22000 ccm. Das Thermometer war in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt und hatte einen Fehler von $-0,23^\circ$.

Die Constante der inneren Reibung hat Hr. Prof. O. E. Meyer¹⁾ in den Mittheilungen der Versuche von Rosen-
cranz definirt. Wenn ich also den für Breslau geltenden Werth der Schwere ($g = 9,811$ m) und den von Kohlrausch²⁾ angegebenen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers benutzte, so war die gesuchte innere Reibung der Flüssigkeiten zu berechnen nach der Formel:

$$\eta = \frac{13,596 \cdot 98,11 \cdot \pi \cdot (0,014545)^4 \cdot p \cdot z}{8 \cdot 23,13 \cdot 24,5418 (1 + 0,0001815 \cdot t)},$$

worin p den (corrigirten) Druck in Millimetern Quecksilber, z die Ausflusszeit in Secunden, t die Temperatur des Quecksilbers im Manometer bedeutet. Der so erhaltene Zahlenwerth stellt die Constante der inneren Reibung dar, bezogen auf Quadratcentimeter.

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

2) Kohlrausch, prakt. Phys. Tab. 9.

Um über die Brauchbarkeit des im Vorigen beschriebenen Apparates ein Urtheil zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen: Erstens verdünnte ich die Luft in der grossen Flasche, schloss die beiden Hähne h und h' und überliess dann alles während einiger Zeit sich selbst. Es zeigte die Beobachtung des Manometers, dass alle hergestellten Verbindungen luftdicht waren. Ferner stellte ich Strömungsversuche mit destillirtem Wasser an bei verschiedenen Temperaturen und verglich die von mir beobachteten Werthe der Reibungsconstanten mit denjenigen, welche die von Hrn. Prof. O. E. Meyer aus Poiseuille's Beobachtungen hergeleitete Formel liefert. In der nächsten Tabelle sind letztere den von mir gefundenen Zahlen gegenübergestellt.

Tabelle I.
Quecksilber im Man. 13°.

Temperat. 0	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	η beob.	η nach Poiseuille	Δ
13,62	147,4	1949	0,011 836	0,011 860	+ 24
13,92	156,0	1828	11 748	11 766	+ 18
14,50	140,8	2001	11 607	11 587	- 20
20,13	149,3	1665	10 241	10 050	-191
25,67	159,4	1350	0,008 865	8 824	- 41
27,02	201,7	1046	8 692	8 560	-132
30,00	152,4	1284	7 878	8 018	+140

Es zeigt sich also eine Abweichung bis zu 2% von den Werthen, die Poiseuille fand. Obiges sind die allerersten Beobachtungen, bei denen mir Uebung in der Erhaltung der Temperatur fehlte. Dies, glaube ich, hat die bedeutenden Abweichungen in den hohen Temperaturen verursacht.

Das Folgende bringt zunächst die Beobachtungen Poiseuille's über die innere Reibung von Alkoholgemischen, von welchen im Folgenden öfters Gebrauch gemacht werden wird.

Tabelle II.
Poiseuille's Beobachtungen

über den Ausfluss von Alkoholgemischen aus Capillaren.

Es flossen stets aus 13 cm unter einem Drucke von 140 mm Quecksilber von der Temperatur 10°. Die Länge der Capillare betrug 24,5 cm; ihr Radius war = 0,018 cm.

Gewichtstheile Wasser zugesetzt zu 73,512 Ge- wichtsth. Alkohol	Dichtigkeit 10°	Ausfluss- zeit Sec.	Gewichtstheile Wasser zugesetzt zu 73,512 Ge- wichtsth. Alkohol	Dichtigkeit 10°	Ausfluss- zeit Sec.
0	0,8001	682	226,487	0,9606	1444
26,487	8557	1158	276,487	9672	1826
36,487	8793	1336	386,487	9734	1227
76,487	9243	1731	676,487	9798	841
86,487	9311	1792	1026,487	9820	760
106,487	9349	1726	1276,487	9893	694
126,487	9400	1723			

Die nächste Tabelle enthält die von mir beobachteten Reibungsconstanten einer Mischung von 49 Gewichtstheilen Alkohol und 51 Gewichtstheilen Wasser. Ueber die unter „berechnet“ stehenden Zahlen soll bald gesprochen werden.

Tabelle II.

Procentgehalt an Alkohol 49,00.

Quecksilber im Man. 13°.

Temperat. 0	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	η beob.	η ber.	Δ
10,00	182,3	5502	0,04133	0,04128	+ 5
12,42	179,0	5090	3754	3789	-35
13,42	136,4	6501	3653	3639	+14
14,99	169,1	4935	3438	3464	-26
18,30	189,3	3974	3099	3113	-14
20,20	180,5	3961	2926	2929	- 3
21,39	209,0	3281	2825	2822	+ 3
25,00	189,6	3266	2551	2532	+19
25,01	198,9	3065	2524	2530	- 6
30,77	192,6	2696	2139	2145	- 6
31,20	204,2	2498	2102	2121	-19

So weit es möglich war, kam es darauf an, aus den vorstehenden Beobachtungen das Gesetz der Abhängigkeit der Reibungsconstante von der Temperatur zu ermitteln. Dabei habe ich mich angeschlossen an das Verfahren, dessen sich Hr. Prof. Meyer bei der Bearbeitung der Poiseuille'schen Zahlen für Wasser bedient hat. War die für Wasser sich bewährende Form des Gesetzes auch auf alkoholische Flüssigkeiten anwendbar, dann mussten sich die reciproken Werthe der Reibungsconstanten darstellen lassen durch die Formel:

$$\frac{1}{\eta} = a + b \cdot t + c \cdot t^2.$$

in welcher a , b , c Constanten, t die Temperatur der Flüssigkeit bedeuten. Die Constanten bestimmte ich aus folgenden, durch lineare Interpolation aus den beobachteten erhaltenen Zahlen:

η bei $10^{\circ} = 0,04133$	η bei $25^{\circ} = 0,02537$
„ „ $15 = 3464$	„ „ $30 = 2194$
„ „ $20 = 2946$	

und fand so die Formel:

$$\eta = \frac{0,06053}{1 + 0,04053 \cdot t + 0,0006053 \cdot t^2}$$

Mittelst derselben sind die Zahlen der vorletzten Reihe obiger Tabelle berechnet worden.

Weil kleine Abweichungen in dem Gehalte an Alkohol der untersuchten Lösungen nicht vermieden werden konnten, habe ich noch folgende Strömungsbeobachtungen ausgeführt.

Tabelle IV.

Quecksilber im Man. 13° .

Procentgeh. an Alkohol 48,55.

Temperat. 0	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	η beob.	η ber.	Δ
12,56	196,6	4641	0,03759	0,03771	-12
13,42	158,3	5526	3604	3639	-35
23,61	214,2	3009	2656	2638	+18
26,47	210,7	2759	2395	2424	-28
30,02	213,9	2484	2189	2191	-2

Die Zahlen der vorletzten Columne sind mittelst der aus den vorhergehenden Beobachtungen gefolgerten Formel berechnet worden; sie bestätigen, was aus den Angaben Poiseuille's ersichtlich ist, dass die Constante der inneren Reibung durch einen geringen Zusatz von Wasser zu Mischungen des angegebenen Verhältnisses nicht geändert wird.

Zur weiteren Vergleichung stehen mir nur die Angaben Poiseuille's zu Gebote, und auch sie nur liefern ein spärliches Material; nämlich die Reibungsconstante für die Temperatur 10° . Dafür fanden:

$$\begin{aligned} \text{Poiseuille } \eta &= 0,04175 \\ \text{Stephan} &= 4133 \end{aligned}$$

Je nach dem Zwecke, dem die Werthe der Reibungsconstanten dienen sollten, wurden noch andere Mischungen von Alkohol und Wasser in mehr oder wenig eingehender Weise untersucht. Ich verzeichne die erhaltenen Resultate.

Tabelle V.

Quecksilber im Man. 13°.

Procentgeh. an Alkohol 70,00.

Temperat. 0	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	η beob.	η ber.	Δ
10,19	210,4	3764	0,03268	0,03253	+ 10
11,80	204,6	3657	3083	3083	$\pm$ 0
14,98	201,7	3331	2768	2782	- 14
16,10	204,1	3187	2680	2687	- 7
19,89	203,2	2892	2421	2395	+ 26
20,18	198,7	2902	2376	2389	- 13
21,52	202,9	2722	2277	2283	- 7
24,78	198,2	2579	2104	2082	+ 22
25,01	200,1	2509	2068	2079	- 11
28,49	202,4	2264	1888	1884	+ 4
29,20	187,4	2318	1849	1848	+ 1

Die unter „berechnet“ aufgeführten Werthe sind aus einer Formel gefunden, die auf schon angegebene Weise aus nachstehenden Werthen von η abgeleitet ist:

10°	= 0,03279
15	2789
20	2368
25 η	2069
30	1809

Die Formel aber lautet: $\eta = \frac{0,04726}{1 + 0,03970 t + 0,0004662 \cdot t^2}$.

Eine wasserreichere Mischung enthielt 35,11% Alkohol, also ziemlich genau die Hälfte der eben untersuchten. Aus folgenden drei Beobachtungen:

Tabelle VI.

Quecksilber im Man. 12,5°.

Procentgeh. a. Alkohol 35,11.

Temperatur 0	Druck mm	Ausflusszeit Sec.	η beob.
10,21	178,1	5273	0,03869
22,59	168,5	3678	2553
29,94	178,6	2796	2057

ergibt sich die Formel: $\eta = \frac{0,05703}{1 + 0,04220 t + 0,0006111 \cdot t^2}$.

Endlich werde ich von folgenden Werthen der Reibungs-
constante Gebrauch machen:

Tabelle VII.

Procentgehalt an Alkohol	Temp. °	η
13,73	10,0	0,02635 (v. Poiseuille)
60,3	20,51	2771
60,3	29,90	2001
78,3	12,08	2794

Zu den gesammten Strömungsbeobachtungen erlaube ich mir einige Bemerkungen. Aus den für die Constante der inneren Reibung berechneten Formeln geht hervor, dass mit Zunahme der Fluidität von dem Minimum derselben aus ihre Temperaturcoefficienten abnehmen, sobald man sich nach der Seite des absoluten Alkohols hin wendet; dass sie aber zunehmen, je wasserreicher die Mischung wird. Dies wird in der Folge mit anderen Beobachtungen in Beziehung gesetzt werden.

Eine recht merkwürdige Beziehung besteht zwischen den Werthen der Reibungsconstanten der beiden zuletzt untersuchten Mischungen, deren eine 70,00%, deren andere 35,11% Alkohol enthält. Bildet man η für beide Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, so gelangt man zu folgenden Zahlen:

70 %	Alkohol	35,11 %
η	Temperat. °	η
0,03279	10	0,03899
2739	15	3268
2368	20	2769
2069	25	2373
1809	30	2057

Beide Zahlenreihen sind fast völlig gleich, nur um 5° Temperaturdifferenz gegeneinander verschoben.

Beobachtungen des Leitungsvermögens.

Ich gehe nun über zu der Beschreibung derjenigen Beobachtungen, durch welche die mit den eben besprochenen Flüssigkeiten hergestellten Lösungen von Chloriden und Jodiden auf ihr electrisches Leitungsvermögen geprüft wurden. Die Methode der Versuchsanordnung wich nur in geringen

Dingen ab von derjenigen, welche F. Kohlrausch am Eingange seines Aufsatzes¹⁾ mittheilt. Auch hier wurden die Ströme eines mit einem massiven Eisenkerne statt des Drahtbündels versehenen Inductionsapparates durch die Lösungen hindurchgeschickt; die Widerstandsgefäße waren nach den Angaben von Kohlrausch (von E. Hartmann in Würzburg) gearbeitet. Die Messung der Widerstände geschah nach der Brückenmethode mittelst eines (von Hrn. Prof. Dorn calibrirten) Siemens'schen Universalwiderstandskastens; nur trat an die Stelle des Dynamometers ein Telephon (von Siemens und Halske in Berlin). Ferner hatte Hr. Prof. Dorn nach dem Vorgange von Quincke speciell zu diesen Versuchen ein Rheochord construiert, in der doppelten Absicht, es sollten Bruchtheile von S.-E. gemessen werden können, sodann aber sollte es dem Beobachter möglich sein, ohne seine Aufmerksamkeit von dem Geräusche des Telephons ablenken zu müssen, schnell und leicht geeignete Widerstände ein- und ausschalten zu können.

Die Fig. 3 stellt es dar: Auf der mit einer Theilung versehenen hölzernen Unterlage (*u*) ist ein Glasrohr (*r*) be-

Fig. 3.

festigt, in dessen Inneren zwei feine Platindrähte getrennt voneinander ausgespannt sind. Ihre Enden münden in zwei Klemmschrauben (*s* und *s'*). *c* ist eine Trockenröhre, durch einen Gummischlauch mit dem Glasrohr verbunden. Von derselben aus führt ein Gummischlauch zu dem Munde des Beobachters. Bringt man nun in die Röhre (*r*) einen kleinen Quecksilberfaden von wenigen Centimetern Länge, so vermag der Beobachter denselben durch Saugen leicht hin und her zu bewegen, und da durch das Quecksilber die getrennten Platindrähte verbunden werden, den Uebertritt des Stromes von dem einen zum anderen an beliebigen Stellen zu bewerkstelligen, d. h. beliebige Widerstände ein- und auszuschalten.

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

Da sich überdies bei der Verschiebung des Quecksilberfadens kein störendes Geräusch hören liess, so genügte das Rheochord seinen Zwecken vortrefflich. Die Verbindung aller genannten Apparate untereinander wird durch Fig. 4 veranschaulicht. U ist der Universalwiderstandskasten mit seinen drei Zweigen A , B , C . Zu dem Zweige A gehört noch das Rheochord R . G ist das Widerstandsgefäß mit

Fig. 4.

der zu untersuchenden Flüssigkeit, S die Stromquelle, T das Telephon. Dies die schematische Anordnung. In Wirklichkeit war der Inductionsapparat in einem entfernten Zimmer aufgestellt, damit der

Ton des Telephons nicht beeinträchtigt würde. Die Widerstandsgefäße befanden sich in einem Wasserbade, welches durch untergesetzte Flammen auf verschiedene Wärmegrade gebracht werden konnte.

Ehe an die definitiven Beobachtungen der Widerstände gegangen werden konnte, war sowohl das Rheochord bezüglich seines Widerstandes auszumessen, als auch der Widerstand zu bestimmen, welchen die mit Quecksilber gefüllten Gefäße bei der Temperatur 0° haben. — Kohlrausch bezeichnet diesen Widerstand mit w_0 und nennt ihn „Widerstandscapacität“. — Beide Bestimmungen geschahen auf bekannte Weise. Das Rheochord wurde von 20 zu 20 cm der 1 m langen Scala ausgemessen, weil die Widerstände ziemlich proportional der Länge des Drahtes wuchsen. Ich führe dieselben an für die Temperatur 20° , bei welcher sie beobachtet wurden.

Scalentheile	0	20	40	60	80	100
Widerstände in S.-E.	25,765	20,820	15,878	10,953	6,025	1,093

Die Widerstandscapacitäten der drei Widerstandsgefäße, die mir zur Verfügung standen, und die ich mit I, II, III bezeichnen will, vom engsten angefangen bis zum weitesten, wurden mit Hülfe von concentrirter Kochsalzlösung und einer Bittersalzlösung vom spec. Gew. 1,187 bei 18° — beide Flüssigkeiten sind von Kohlrausch empfohlen — gemessen. Die folgenden Zahlen sind die beobachteten Werthe von w_0 .

Tabelle VIII.

Gefäß	Kochsalzlösung		Bittersalzlösung	
I	0,001 635 4	0,001 629 2	0,001 625 3	—
	1 633 8	1 628 2	1 624 8	0,001 621 4
II	0,000 634 1	0,000 636 8	0,000 638 7	0,000 633 8
	637 1	637 2	636 9	634 6
III	0,000 257 7	0,000 257 5	0,000 258 5	0,000 257 1
	259 1	257 4	258 0	257 3

Als Mittelwerthe habe ich zur Rechnung die folgenden benutzt:

w_0 für	I	0,001 630 9
„ „	II	0,000 637 6
„ „	III	0,000 257 8

Was sonst die Widerstandsbeobachtungen betrifft und ihre Berechnung angeht, so sei Nachstehendes bemerkt: Die untersuchten Flüssigkeiten waren Lösungen von:

NaCl; KCl; LiCl; NaJ; KJ

in drei verschiedenen Concentrationen, deren keine 5% überstieg. Eine jede kam zunächst in allen drei Gefäßen und bei drei verschiedenen Temperaturen zur Beobachtung. Die Bestimmung des Widerstandes geschah so: Es wurde der Widerstand der beiden Zweige des Universalwiderstandskastens *B* und *C* auf 10 S.-E., resp. 100 S.-E. gebracht. Dann wurde im Zweige *A* derjenige Widerstand eingeschaltet, bei dem der Ton des Telephons am schwächsten erschien. Nach dieser vorläufigen Bestimmung wurde die Temperatur abgelesen, sodann mittelst des Rheochords die genaue Einstellung des Widerstandes rasch besorgt und nach diesem sofort noch-

mals die Temperatur gemessen. Veranlassung zu Fehlern konnte ausser der mangelhaften Bestimmung der Temperatur noch der Umstand geben, dass die Bestimmung des Widerstandes in A und R nicht sicher war, weil sich das Minimum des Telephons für mein Gehör auf grössere Strecken des Rheochords vertheilte. Bei concentrirteren Lösungen, die in dem weitesten Gefässe untersucht wurden, war über die Stellung des Quecksilberfadens meist kein Zweifel; wurden aber sehr verdünnte Lösungen in dem engsten Gefässe electrolysirt, dann brachte eine grosse Verschiebung des Quecksilberfadens keine Aenderung in der Stärke des vom Telephon ausgehenden Geräusches hervor. In diesen Fällen habe ich mich bemüht, die Grenzen des Minimums festzustellen, und habe die Mitte desselben in Rechnung gezogen. Weil hierbei im Zweige A ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet war, konnte die beschriebene Unsicherheit das Endresultat um kaum 1% modificiren. War der einzuschaltende Widerstand sehr gross, so habe ich von Correctionen desselben, die theils durch Fehler des Universalwiderstandskastens, theils durch die Temperatur desselben bedingt waren, abgesehen. Wo Correctionen jedoch nöthig erschienen, wurden sie angebracht.

Die Berechnung der Leitungsfähigkeiten der Lösungen geschah nach der Formel:

$$k = \frac{w_0 \cdot B}{C \cdot (A + R)},$$

worin w_0 die Widerstandscapacität der resp. Gefässe, A , B , C , R aber die — mit Correctionen versehenen — Widerstände in den Zweigen des Universalwiderstandskastens und im Rheochord bedeuten. Die Concentration der Lösungen wurde meist durch eine zweimalige Analyse ermittelt, die spec. Gewichte derselben mit einer Mohr'schen Wage bestimmt und auf den der Beobachtungstemperatur nächstliegenden Wärmegrad mit den Tabellen von Mendelejeff gebracht.

Die folgenden Tabellen enthalten die Leitungsfähigkeiten, wie ich sie an verschiedenen Lösungen mit den verschiedenen Gefässen beobachtet habe. Der Gehalt an Alkohol versteht sich für das Lösungsmittel.

Tabelle IX.

Lösung		10 ¹⁰ k					
NaCl.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
% a. Alk.	48,80	9,80	2952	10,56	2989	9,80	2921
„ a. NaCl.	0,9972	—	—	20,90	4228	21,00	4219
sp. G. bei 23°	0,9205	29,32	5376	28,92	5356	28,92	5338
% a. Alk.	48,76	—	—	10,70	5440	9,62	5312
„ a. NaCl.	1,986	20,00	7497	20,00	7473	20,00	7484
sp. G. bei 23°	0,9266	29,99	10024	29,87	9938	30,01	9997
% a. Alk.	48,67	—	—	10,26	12223	10,15	12151
„ a. NaCl.	4,980	—	—	—	—	22,00	17563
sp. G. bei 23°	0,9444	—	—	30,02	22176	30,01	22132
KCl.							
% a. Alk.	49,00	9,98	2643	9,98	2637	9,96	2636
„ a. KCl.	0,9166	20,71	3813	—	—	20,17	3719
sp. G. bei 12°	0,9280	—	—	29,83	4894	29,69	4890
% a. Alk.	49,28	—	—	10,32	4865	10,32	4826
„ a. KCl.	1,620	19,87	6579	19,87	6577	20,46	6808
sp. G. bei 12°	0,9316	29,80	8793	29,82	8825	29,80	8812
% a. Alk.	49,14	10,27	9226	10,27	9217	10,31	9220
„ a. KCl.	3,267	20,00	12521	20,26	12578	19,80	12552
sp. G. bei 12°	0,9419	29,68	16578	30,32	16717	30,18	16688
LiCl.							
% a. Alk.	48,70	9,85	2340	9,91	2325	10,07	2389
„ a. LiCl.	0,7679	20,01	3360	19,98	3327	20,00	3318
sp. G. bei 12°	0,9278	30,48	4375	30,30	4479	30,25	4448
% a. Alk.	48,70	—	—	—	—	—	—
„ a. LiCl.	1,323	19,90	6007	20,43	6030	20,00	5970
sp. G. bei 12°	0,9305	30,23	7967	30,00	8013	30,24	8012
% a. Alk.	48,72	—	—	10,04	8822	10,11	8839
„ a. LiCl.	3,081	—	—	20,00	12093	19,99	12184
sp. G. bei 12°	0,9408	—	—	30,19	16187	30,03	16067
NaJ.							
% a. Alk.	49,00	10,75	1611	10,09	1606	10,56	1580
„ a. NaJ.	1,183	20,50	2214	20,02	2206	20,23	2201
sp. G. bei 12°	0,9300	30,05	2935	30,01	2922	30,03	2937
% a. Alk.	49,08	10,00	2366	10,09	2343	9,99	2356
„ a. NaJ.	1,866	20,25	3389	19,99	3273	19,88	3260
sp. G. bei 12°	0,9349	—	—	30,10	4430	30,09	4380
% a. Alk.	48,98	—	—	9,99	5395	10,01	5390
„ a. NaJ.	4,151	—	—	20,00	7406	19,98	7412
sp. G. bei 12°	0,9529	—	—	30,07	9840	30,00	9827

Lösung		10 ¹⁰ k					
KJ.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	49,29	—	—	—	—	9,94	1475
„ a. KJ.	1,038	—	—	—	—	20,12	2081
sp. G. bei 12°	0,9266	—	—	—	—	30,01	2778
°/o a. Alk.	49,26	—	—	10,13	2693	10,04	2704
„ a. KJ.	2,158	—	—	19,99	3716	19,86	3720
sp. G. bei 12°	0,9380	—	—	30,02	4965	30,01	4948

Tabelle X.

Lösung		10 ¹⁰ k					
NaCl.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	70,00	—	—	—	—	10,38	2179
„ a. NaCl	0,9027	20,34	2987	19,60	2913	20,09	2966
sp. G. bei 13°	0,8749	30,01	3951	26,99	3616	30,00	3990
°/o a. Alk.	70,15	—	—	—	—	—	—
„ a. NaCl.	1,852	—	—	—	—	20,01	5175
sp. G. bei 14°	0,8844	—	—	—	—	30,30	6789
LiCl.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	69,95	9,91	1828	—	—	9,97	1846
„ a. LiCl	0,6720	20,00	2543	20,10	2531	19,98	2536
sp. G. bei 13°	0,8780	29,71	3317	30,11	3311	29,80	3328
°/o a. Alk.	69,80	—	—	—	—	10,59	6497
„ a. LiCl	2,654	—	—	20,00	8737	19,99	8730
sp. G. bei 10°	0,8920	—	—	30,13	11448	30,01	11438
KJ.		Temp. ° I		Temp. ° II		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	70,15	—	—	—	—	13,00	1261
„ a. KJ.	1,038	—	—	—	—	21,19	1609
sp. G. bei 14°	0,8800	—	—	—	—	30,02	2038
°/o a. Alk.	70,00	10,45	5101	10,10	5038	10,00	5057
„ a. KJ.	4,457	20,02	6937	16,80	6345	20,02	6904
sp. G. bei 11°	0,9051	—	—	28,80	8584	28,69	8564

Tabelle XI.

Lösung		10 ¹⁰ k		Lösung		10 ¹⁰ k	
NaCl.		Temp. ° III		KCl.		Temp. ° III	
°/o a. Alk.	35,10	11,54	7590	°/o a. Alk.	35,09	10,02	6453
„ a. NaCl.	2,001	21,20	10581	„ a. KCl	1,802	20,00	9143
sp. G. bei 10°	0,9658	27,80	13346	sp. G. bei 10°	0,9629	—	—

Tabelle XII.

Lösung		$10^{10} k$		Lösung		$10^{10} k$	
NaCl.		Temp. °	III	KCl.		Temp. °	III
°/o a. Alk.	13,73	10,01	12301	°/o a. Alk.	13,73	9,99	12121
„ a. NaCl	2,002	20,00	16700	„ a. KCl	1,987	20,49	16500
sp. G. bei 10°	0,9942	—	—	sp. G. bei 10°	0,9920	—	—

Tabelle XIII.

Lösung		$10^{10} k$	
NaCl.		Temp. °	III
°/o a. Alk.	60,3	—	—
„ a. NaCl	1,075	15,45	3357
sp. G. bei 16°	0,9019	20,31	3858

Tabelle XIV.

Lösung		$10^{10} k$	
NaCl.		Temp. °	III
°/o a. Alk.	78,3	—	—
„ a. NaCl	0,8785	12,01	1818
sp. G. ?	—	—	—

Verwerthung der Beobachtungen.

Die Temperaturcoefficienten. — Diese nunmehr vollständig mitgetheilten Beobachtungen sollen im Folgenden nach verschiedenen Seiten hin verwerthet werden.

Zu dem Ende versuche ich zunächst, aus den Tabellen IX—XII Werthe von $10^{10} k$ für die drei Temperaturen 10, 20 und 30° zu interpoliren und mit ihrer Hülfe sodann die Temperaturcoefficienten:

$$\frac{\Delta k_{15}}{k_{10}} = \frac{k_{20} - k_{10}}{10 \cdot k_{10}} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta k_{21}}{k_{20}} = \frac{k_{30} - k_{20}}{10 \cdot k_{20}},$$

d. h. die mittleren Zunahmen des Leitungsvermögens zwischen 10 und 20°, resp. zwischen 20 und 30° in Theilen von k_{10} und k_{20} zu bilden, um auf diese Weise die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur zu erhalten. Die erste Reduction geschah so, dass die Werthe von $10^{10} k$ bei den drei Temperaturen für jedes der zur Beobachtung gekommenen Gefässe allein gebildet wurden; dann nahm ich bei genügender Uebereinstimmung Mittelwerthe, anderenfalls erhielten die mit den weiteren Gefässen gefundenen Zahlen den Vorzug.

Die Resultate sind im Folgenden übersichtlich zusammengestellt. Die beiden Temperaturcoefficienten stehen in einer Reihe, und zwar ist $\Delta k_{15}/k_{10}$ der grössere.

Tabelle XV.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 49,00.

Lösung %	Temp.°	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung °	Temp.°	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$
NaCl.				KCl.			
0,9972	10	2940	0,0395 337	0,9166	10	2639	0,0404 332
	20	4100			20	3706	
	30	5481			30	4928	
1,986	10	5398	0,0386 336	1,620	10	4802	0,0387 332
	20	7484			20	6659	
	30	9997			30	8858	
4,980	10	12080	0,0379 330	3,267	10	9125	0,0375 327
	20	16649			20	12548	
	30	22145			30	16640	
LiCl.				NaJ.			
0,7679	10	2382	0,0395 338	1,183	10	1564	0,0399 339
	20	3323			20	2188	
	30	4446			30	2929	
1,323	10	—	0,0333	1,866	10	2361	0,0386 335
	20	5998			20	3273	
	30	7994			30	4370	
3,081	10	8805	0,0379 325	4,151	10	5392	0,0375 325
	20	12141			20	7412	
	30	16083			30	9826	
KJ.				KJ.			
1,038	10	1479	0,0401 336	2,158	10	2690	0,0384 330
	20	2072			20	3725	
	30	2772			30	4954	

Tabelle XVI.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 70,00.

Lösung %	Temp.°	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp.°	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$		
NaCl.				LiCl.					
0,9027	{	10	2147	0,0377	{	10	1841	0,0377	
		20	2954			20	2535		818
		30	3925			30	3342		
1,852	{	10	—	0,0294	{	10	6357	0,0374	
		20	5175			20	8734		307
		30	6694			30	11422		
KJ.				KJ.					
1,038	{	10	1131	0,0377	{	10	5032	0,0374	
		20	1557			20	6916		307
		30	2037			30	9038		

Tabelle XVII.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 35,11.

Lösung %	Temp.°	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp.°	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$
NaCl.				KCl.			
2,002	10	7222	0,0408	1,802	10	6449	0,0403
	20	10135			20	9145	
	30	—			30	—	

Tabelle XVIII.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 13,73.

Lösung %	Temp.°	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp.°	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$
NaCl.				KCl.			
2,001	10	12301	0,0358	1,987	10	12120	0,0344
	20	16700			20	16287	
	30	—			30	—	

Die gefundenen Temperaturcoefficienten nehmen bei allen Salzen und allen Lösungsmitteln mit wachsendem Lösungsgehalte ab. In ihren numerischen Werthen ist — gleichen Procentgehalt an Alkohol vorausgesetzt — eine Uebereinstimmung wohl merklich; und wenn man denselben die entsprechenden Temperaturcoefficienten der Fluidität des lösenden Mittels entgegenstellt, so ergibt sich, dass sich die Temperaturcoefficienten sehr verdünnter Lösungen der untersuchten Chloride und Jodide in dem alkoholisch-wässrigen Mittel denen der Fluidität eben dieses lösenden Mediums annähern. Denn aus den mitgetheilten Strömungsversuchen ergeben sich die Temperaturcoefficienten:

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol.	$\frac{\Delta f_{15}}{f_{10}}$	$\frac{\Delta f_{25}}{f_{20}}$
35,11	0,0408	0,0344
49,00	0,0403	0,0345
70,00	0,0380	0,0330

Somit bin ich bei alkoholischen Lösungen zu einem Ergebniss gelangt, welches Grotrian¹⁾ und Kohlrausch schon

1) Grotrian, Pogg. Ann. 157. p. 253. 1876.

an wässerigen Lösungen erhalten haben. Kohlrausch äussert sich a. a. O. p. 192 also:

„Im Gegensatze zu dem weiten Spielraume“ (innerhalb dessen sich die Temperaturcoefficienten concentrirterer Lösungen bewegen) „stehen die engen Grenzen, denen wir bei verdünnten Lösungen begegnen. Ein Blick zeigt, dass die Temperaturcoefficienten der Chlormetalle, wenn sie auch später weit auseinandergehen, im Anfange alle nahe bei einander liegen und fast sämmtlich aus einem und demselben Anfangspunkte zu entspringen scheinen. An den übrigen Gruppen der Electrolyte zeigt sich nun, dass dies Verhalten der Chloride nicht vereinzelt oder zufällig dasteht. Die Jodide zeigen dasselbe Ausstrahlen der Temperaturcoefficienten von fast genau derselben Gegend aus“, welche letztere — wie Kohlrausch weiter bemerkt — für alle Salze zwischen den Grenzen 0,0255—0,0211 gelegen ist. Nehmen wir hierzu den Temperaturcoefficienten der Fluidität des Wassers, wie er sich aus der von Hrn. Prof. Meyer berechneten Formel ergibt, nämlich $(\Delta f_{22}/f_{18}) = 0,0262$, so erhalten wir eben für wässerige Lösungen dasselbe, was wir schon bei den alkoholisch-wässerigen Lösungen gefunden haben:

Fluidität des Lösungsmittels und Leitungsvermögens werden in nahezu gleicher Weise durch die Temperatur geändert; mit anderen Worten, es ist hauptsächlich die Aenderung der Fluidität durch die Temperatur, die entsprechende Aenderungen des Leitungsvermögens nach sich zieht.

In einigen Punkten unterscheiden sich jedoch die von mir beobachteten Temperaturcoefficienten der alkoholisch-wässerigen Lösungen von denen, die Kohlrausch bei wässerigen durch Interpolation gefunden hat, zunächst darin, dass erstere den Temperaturcoefficienten der Fluidität des lösenden Mittels viel näher kommen als die letzteren; und dies ist wohl nicht zufällig, sondern eine Folge der bedeutenden Grösse der inneren Reibung des Lösungsmittels. Das andere ist, dass sich meine Temperaturcoefficienten für die verschiedenen Salze erheblich weniger voneinander unterscheiden, als das der Fall ist bei den wässerigen Lösungen.

Endlich mache ich hier noch aufmerksam auf den Parallelismus der Temperaturcoefficienten von Fluidität und galvanischem Leistungsvermögen in ihrer Abhängigkeit von dem Alkoholgehalte der Flüssigkeiten. Sie nehmen durch Zusatz von Alkohol zum reinen Wasser zunächst zu, bis sie bei ungefähr gleichen Mischungsverhältnissen von Alkohol und Wasser ein Maximum erreichen; von da nimmt ihre Grösse beständig ab, je alkoholreicher die Flüssigkeiten werden.

Um Beziehungen zwischen Fluidität und Leistungsvermögen bei verschiedenen Salzen und verschieden concentrirtem Lösungsmittel zu erhalten, will ich den Quotienten:

$$q = \frac{K \cdot H}{k \cdot \eta}$$

berechnen, worin K und k die Leitungsfähigkeiten gleich concentrirter Lösungen desselben Salzes in Wasser, resp. in Alkohol-Wassermischung, H und η aber die Werthe der Reibungsconstanten der resp. Lösungsmittel bedeuten, alle Grössen für eine und dieselbe Temperatur verstanden. Was die Berechnung von K , k , H und η anlangt, so sind die drei letzten aus meinen und Poiseuille's Beobachtungen zu entnehmen. Die Berechnung des K geschah mittelst der von Kohlrausch¹⁾ aufgestellten Tabelle für die Temperatur 18°. Zur Reduction dieser Werthe auf andere Temperaturen benutzte ich — da nur verdünnte Lösungen in Betracht kamen — auf Grund der schon von mir mitgetheilten Resultate die Temperaturcoefficienten der Fluidität des Wassers. Auf diese Weise ergeben sich die folgenden Tabellen, (deren letzte Reihe bald erklärt werden wird).

Tabelle XIX.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 49,00.

	Lösung ‰	$10^9 K_{20^\circ}$	$10^9 k_{20^\circ}$	q_{20°	$\lim q_{20^\circ}$
<i>NaCl</i> {	0,9972	1331	410	1,16	} 1,13
	1,986	2775	748	1,27	
	4,980	6568	1665	1,37	

1) a. a. O. p. 47.

	Lösung ‰	$10^3 K_{20^\circ}$	$10^3 k_{20^\circ}$	q_{20°	lim q_{20°
<i>KCl</i>	0,9166	1259	371	1,16	1,11
	1,620	2219	666	1,14	
	3,267	4454	1255	1,20	
<i>LiCl</i>	0,7679	1076	332	1,17	1,12
	1,323	2141	600	1,22	
	3,081	4721	1214	1,33	
<i>NaJ</i>	1,188	704	219	1,10	1,03
	1,866	1053	327	1,11	
	4,151	2549	741	1,15	
<i>KJ</i>	1,038	700	207	1,18	1,05
	2,158	1433	372	1,32	

Tabelle XX.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 70,00.

	Lösung ‰	$10^3 K_{20^\circ}$	$10^3 k_{20^\circ}$	q_{20°	lim q_{20°
<i>NaCl</i>	0,9027	1287	296	1,85	—
	1,852	2595	518	2,12	—
<i>LiCl</i>	0,6720	1106	253	1,85	1,80
	2,654	4121	874	1,99	
<i>KJ</i>	1,038	700	156	1,90	1,89
	4,457	3005	692	1,93	

Tabelle XXI.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 35,11.

	Lösung ‰	Temp. ^o	$10^3 K$	$10^3 k$	q
<i>NaCl</i>	2,001	10	2171	722	1,00
		20	2787	1014	0,99
<i>KCl</i>	1,802	10	1920	645	1,00
		20	2465	915	0,98

Tabelle XXII.

Mittlerer Procentgehalt an Alkohol 13,73.

	Lösung ‰	$10^3 K_{10^\circ}$	$10^3 k_{10^\circ}$	q_{10°
<i>NaCl</i>	2,002	2171	1230	1,11
<i>KCl</i>	1,987	2117	1212	1,10

Die in vorstehenden Tabellen aufgeführten Werthe von $q = K \cdot H / k \cdot \eta$ lassen eine mehrseitige Betrachtung zu.

1) Zunächst findet überall ein Wachsthum des Quotienten q mit wachsender Concentration der Lösungen statt, und

zwar derart, dass bei gleichem Alkoholgehalte die verdünntesten Lösungen aller Salze dieselben oder wenig verschiedene Werthe von q aufweisen. Ich schliesse hieraus, dass sich das Verhältniss $K \cdot H / k \cdot \eta$ mit zunehmender Verdünnung bei allen untersuchten Salzen einem und demselben bestimmten Grenzwerte nähert, der nur allein abhängt von der Natur des lösenden Mediums (wie ja auch aus den Tabellen die Verschiedenheit desselben für verschiedenen Gehalt an Alkohol zu ersehen ist.) Diesen Grenzwert habe ich dort, wo es möglich war, zu bestimmen versucht, indem ich annahm, es sei q eine lineare Function des Procentgehaltes der Lösung an Salz.

2) In seiner schon oft citirten Abhandlung stellt Kohlrausch das Leitungsvermögen wässriger Lösungen als Function des Lösungsgehaltes dar durch die Formel:

$$K = \kappa \cdot p - \kappa' p^2,$$

worin p den Procentgehalt an Salz, κ und κ' aber Constanten bedeuten. Entsprechend werde ich bei alkoholisch-wässrigen Lösungen setzen:

$$k = \lambda \cdot p - \lambda' p^2.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\lim \frac{K}{k} = \frac{\kappa}{\lambda}.$$

Da aber $\lim K \cdot H / k \cdot \eta = q = \text{Const.}$ (diese Constante ist nur eine Function des Gehaltes an Alkohol), so folgt:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \cdot \frac{H}{\eta} = f \cdot \kappa,$$

d. h. die specifischen Leitungsvermögen irgend eines der untersuchten Salze in wässriger, resp. alkoholisch-wässriger Lösung sind nur um einen Factor verschieden, der für alle Salze gleich, allein vom lösenden Mittel bedingt wird.

3) Es war:

$$q = \frac{K \cdot H}{k \cdot \eta} = \frac{H}{\eta} \cdot \frac{\kappa - \kappa' p}{\lambda - \lambda' p}.$$

Wir haben ferner gesehen, dass mit wachsendem Procentgehalte p der Quotient q ebenfalls wuchs. Daraus folgt, dass:

$$\frac{\kappa'}{\kappa} < \frac{\lambda'}{\lambda}.$$

sein muss, d. h. in Worten: das Leitungsvermögen wächst bei alkoholisch-wässrigen Lösungen mit steigendem Salzgehalte verhältnissmässig langsamer als bei wässrigen Lösungen.

4) Um die Abhängigkeit des Quotienten q , resp. die des galvanischen Leitungsvermögens von dem Alkoholgehalte zu erörtern, füge ich noch folgende Beobachtungen hinzu, welche den in Tab. VII aufgeführten Beobachtungen der inneren Reibung entsprechen, nämlich:

Tabelle XXIII.

$\frac{\circ}{\circ}$ a. Alkohol	$\frac{\circ}{\circ}$ a. NaCl	spec. Gew.	Temp. ^o	10° k	$\frac{K \cdot H}{k \cdot \eta}$
60,3	1,075	0,9019	15,45	336	} 1,43
		16°	20,31	386	
78,3	0,8785	—	12,01	182	2,53

und nehme sodann Mittelwerthe für $\lim KH/k\eta$, resp. für diejenigen Zahlen von $KH/k\eta$, die mit den am meisten verdünnten Lösungen gefunden sind und unter sich die beste Uebereinstimmung zeigen; dann ergibt sich für ein:

Lösungsmittel v. $\frac{\circ}{\circ}$ a. Alkohol	
13,73	} $\dots \dots \frac{1}{1,1}$ $\dots \dots \frac{1}{1,0}$ $\dots \dots k = \frac{1}{1,08} \times \frac{K \cdot H}{\eta}$ $\dots \dots \frac{1}{1,43}$ $\dots \dots \frac{1}{1,85}$ $\dots \dots \frac{1}{2,53}$
35,11	
49,00	
60,30	
70,00	
78,30	

So roh der rechts stehende Zahlenwerth auch sein mag, so lässt er doch erkennen, dass er für die wasserreicheren Lösungen bis ungefähr zu gleichen Mischungsverhältnissen von Alkohol und Wasser wenig von der Einheit verschieden sein kann; ja, dass es keinen genaueren Werth dafür als die Einheit geben wird.

Wenn ich weiter in den anderen Gleichungen die rechten Seiten mit dem resp. mittleren Wassergehalte des lösenden Mittels erweitere, dann kann ich die obigen Gleichungen schreiben:

% a. Alkohol		
49,00	}	... 51,0
		55,1
60,30		... $k = \frac{39,7}{56,77} \cdot \frac{K \cdot H}{\eta}$
70,00	}	... 30,0
		55,5
78,30	}	... 21,7
		55,39

Berücksichtigt man, dass nach Poiseuille's Beobachtungen das Maximum der inneren Reibung von Alkohol-Wassermischungen nicht bei dem Wassergehalte 51, sondern nicht weit von 54 liegt, dann wird es sehr wahrscheinlich, dass die im Nenner der umgeschriebenen Gleichungen auftretende Zahl eine Constante ist und nichts anderes bedeutet, als eben den Wassergehalt der Mischung von maximaler innerer Reibung. Nehme ich als mittleren Werth dieses Wassergehaltes 55,5%, so gewinnt der zu dem Verhältniss $K \cdot H / \eta$ tretende Zahlenfactor eine recht einfache Bedeutung, und es lassen sich die Resultate so zusammenfassen:

Das Leitungsvermögen sehr verdünnter alkoholisch-wässriger Lösungen bestimmt sich bei wasserreichem Lösungsmittel, vom Wasser an bis zu demjenigen von maximaler innerer Reibung, durch die Gleichung:

$$k = \frac{K \cdot H}{\eta}.$$

Von da an würde man setzen können:

$$k = \frac{w}{w'} \frac{K \cdot H}{\eta}.$$

In diesen Formeln bedeutet K die Leitungsfähigkeit einer wässrigen Lösung von demselben Procentgehalte wie die alkoholische und derselben Temperatur; H und η die inneren Reibungen des Wassers und der lösenden alkoholischen Flüssigkeit für die nämliche Temperatur; w den Wassergehalt der alkoholischen Lösung, w' den Wassergehalt der Alkohol-Wassermischung von minimaler Fluidität; sodass also im letzten Falle das Leitungsvermögen dem Wassergehalte der Lösung proportional wäre.

Was nun die Möglichkeit der aufgestellten Formeln betrifft, so gibt die erstere zu keinen Bedenken Veranlassung;

sie bliebe beim Uebergange zum reinen Wasser gültig. Anders bei der zweiten: Nach ihr würden Lösungen in absolutem Alkohol das Leitungsvermögen 0 besitzen. Aber gerade dies halte ich für wahrscheinlich, weil die untersuchten Chloride und Jodide im absoluten Alkohol nicht gelöst werden dürften.¹⁾

Während ich geneigt bin, die letztere Formel lediglich als eine empirische anzusehen, scheint mir die erstere eine physikalische Bedeutung zu besitzen. Es verhalten sich nach derselben (bis zu etwa gleichen Theilen von Wasser und Alkohol) die specifischen Leitungswiderstände ($1/k$) wie die Coëfficienten der inneren Reibung (η) der Lösungsmittel.

In sehr verdünnten Lösungen ist nun der Vorgang der, dass die wandernden Ionen zunächst die benachbarten Theile des Lösungsmittels in Bewegung setzen, und diese sich dann wieder an den übrigen Theilen des Lösungsmittels reiben, welche beiden Theile des Processes der äusseren und inneren Reibung entsprechen.

Aus der Proportionalität des electrolytischen Widerstandes mit dem Coëfficienten der inneren Reibung wird man schliessen müssen, dass die Reibung der Ionen am Lösungsmittel entweder der inneren Reibung des letzteren proportional oder so gross ist, dass jedes Ionenmolecül die benachbarten Molecüle des Lösungsmittels einfach mitnimmt.

Unter der letzteren Annahme, die mir plausibler scheint, würde die Differenz der Leitungsfähigkeit verschiedener Salze lediglich durch die Grösse und Gestalt der Ionen bedingt sein.

Dass für einen wachsenden Zusatz von Alkohol veränderte Verhältnisse eintreten würden, war nach der immer mehr abnehmenden Löslichkeit der Salze zu erwarten. Aus dem früher hervorgehobenen merkwürdigen Umstande, dass der Quotient $q = KH/k\eta$ nicht vom Salze, sondern nur vom Lösungsmittel abhängt — auch dann, wenn $q > 1$ wird —

1) Es wäre interessant, zu untersuchen, wie sich Lösungen von $SrCl_2$ verhalten. $SrCl_2$ wird in absolutem Alkohol gelöst, und es dürfte hier zur Wirklichkeit werden, dass stark alkoholhaltige Lösungen ein grösseres Leitungsvermögen besitzen als wasserreichere.

scheint mir hervorzugehen, dass der Grund dieser veränderten Verhältnisse wesentlich im Lösungsmittel zu suchen ist.

Zum Schlusse mögen die hauptsächlichsten Resultate kurz zusammengestellt werden.

1) Es ist der Reibungscoëfficient mehrerer Mischungen von Wasser und Alkohol, sowie die galvanische Leitungsfähigkeit der mit ihnen hergestellten verdünnten Lösungen von NaCl, KCl, LiCl, NaJ und KJ bestimmt.

2) Das Leitungsvermögen alkoholisch-wässriger Lösungen wächst mit steigendem Salzgehalte langsamer als das wässriger Lösungen.

3) Die Temperaturcoëfficienten der Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen entsprechen sehr nahe denen der Fluidität des Lösungsmittels.

4) Das Leitungsvermögen der untersuchten alkoholisch-wässrigen Lösungen folgt aus dem der entsprechenden wässrigen durch Multiplication mit einem Factor, der nur vom Lösungsmittel abhängt, für die verschiedenen Salze aber derselbe ist.

5) Vom reinen Wasser an bis zu etwa gleichen Theilen von Wasser und Alkohol ist die Leitungsfähigkeit sehr nahe der Fluidität des Lösungsmittels proportional. Erst bei grösseren Beimengungen von Alkohol bleibt die Leitungsfähigkeit zurück.

IX. Ueber das Zusammenwirken von Zug und Torsion bei Metalldrähten; von F. Himstedt.

(Aus den Verhandlungen der naturforsch. Ges. zu Freiburg i. Br.; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

§ 1. Wenn man einen Draht, welchem eine permanente Torsion ertheilt worden ist, abwechselnd be- und entlastet, so entzieht man ihm dadurch einen Theil seiner permanenten Torsion, und erst nach wiederholten Be- und Entlastungen gelangt der Draht in einen Zustand, in welchem eine dauernde Aenderung seiner permanenten Torsion durch Be- und Entlasten nicht mehr eintritt.¹⁾ Ueber die Wirkung, welche in

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 485. 1879.