**5. Der Temperaturcoefficient der Susceptibilität einiger Salzlösungen der Eisengruppe, mit besonderer Berücksichtigung des Eisenchlorids¹⁾;
von Hugo Mosler.**

Zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten der Susceptibilität von Salzlösungen bestehen im wesentlichen zwei Versuchsanordnungen, die Torsionsmethode von G. Wiedemann²⁾ und die Steighöhenmethode von Quincke³⁾, nach der mit teilweisen Verbesserungen in neuerer Zeit von Jäger und Meyer⁴⁾ Messungen der Susceptibilität ausgeführt wurden.

Die von den beiden letztgenannten Forschern gefundenen Resultate bezüglich der Temperaturcoefficienten von Salzlösungen der Eisengruppe schwanken unabhängig von der Concentration zwischen den Werten $-0,00219$ bis $-0,00305$, nur ausnahmsweise wurde für eine 18 proc. Nickelnitratlösung $\alpha = -0,00322$ berechnet. Hingegen wurden die Werte für den Temperaturcoefficienten von Plessner⁵⁾, der speciell nach der Wiedemann'schen Methode arbeitete, für alle Salze und Concentrationen fast gleich gross $= -0,00356$ angegeben.

Aus diesem Grunde forderte mich der inzwischen verstorbene Geheimrat Wiedemann auf, zu untersuchen, ob die von Plessner oder die von Jäger und Meyer⁶⁾ gefundenen Zahlen der Wahrheit näher kommen.

Da die Möglichkeit vorlag, dass diese Unterschiede durch Fehler in der Wiedemann-Plessner'schen Methode bedingt waren, so habe ich auf Anregung des Geheimrat Wiedemann

1) Auszug aus einer Leipziger Inaugural-Dissertation.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126. p. 1. 1865.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 24. p. 347. 1885.

4) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 106. p. 594. 1897.

5) P. Plessner, Wied. Ann. 39. p. 343. 1890.

6) G. Jäger u. St. Meyer, l. c.

diese Versuchsanordnung benutzt mit einigen später zu beschreibenden Modificationen.

Die Wiedemann-Plessner'sche Methode bestand im wesentlichen darin, dass ein Elektromagnet, welcher horizontal lag, auf das mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Kölbchen ein Drehmoment ausübte. Das Gefäß mit der Lösung war nämlich durch einen Arm mit einem vertical hängenden Neusilberdraht verbunden, dessen Torsion dem Drehmoment im Magnetfelde entgegen wirkte. Dieses Kölbchen bewegte sich frei in einem Thermostaten und war gegen Luftströmungen, welche bei der Erwärmung im Innern des Kastens entstanden, nicht geschützt, ein Umstand, der zu schwer controlirbaren Fehlern Anlass gab. Eine weitere, wenn auch nicht so beträchtliche Fehlerquelle lag in den elastischen Nachwirkungen des Neusilberdrahtes.

Aus diesem Grunde wurde der in vorliegender Arbeit benutzte Torsionsapparat so construirt, dass die in ihm befindliche Luft ausgepumpt werden konnte, sodass Convectionsströme bei Erwärmung vollkommen ausgeschlossen waren. Das Gefäß selbst war bifilar aufgehängt, wodurch die durch elastische Nachwirkung bewirkte Fehlerquelle auf ein Minimum herabgedrückt worden.

Im übrigen glich der Apparat dem von Lutteroth¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Magnetisirbarkeit der Krystalle benutzten.

Zunächst musste das Gefäß zur Aufnahme der Lösungen in erster Linie möglichst leicht construirt werden, da bei der bifilaren Aufhängung mit Vermehrung des Gewichtes die Empfindlichkeit abnimmt.

Ferner musste der Beobachtungsspiegel fest mit dem Gefäß verbunden sein und sich ca. 150 mm ausserhalb der Kraftlinien befinden.

Diese starre Verbindung wurde durch einen ca. 160 mm langen und 1 mm starken Glasstab erreicht, der mit dem Kölbchen verschmolzen war.

Am geeignetsten für diese Messungen erwies sich die in Fig. 1 abgebildete Gefäßform.

1) A. Lutteroth, Wied. Ann. **66**. p. 1085. 1898.

Das Gefäß *A*, welches die Lösung aufnimmt, sitzt an einem Arm *B*, der mit dem Glasstabe *C* verschmolzen ist. Das Kölbchen selbst ist ca. 20 mm lang, 15 mm hoch und 4 mm dick und aus möglichst dünnwandigem Glase gefertigt und enthält ca. 1,3 ccm der Lösung.

Fig. 1.

Der Abstand des Gefäßes vom Glasstabe, zu dem es concentrisch gebogen ist, beträgt 16 mm. Zum Füllen ist auf das Kölbchen eine ca. 10 mm lange Spitze *D* aufgesetzt, welche nachher, um ein Verdampfen der Flüssigkeit zu vermeiden, zugeschmolzen wird. Damit der Glasstab *C* vertical hängt, musste noch ein Gegengewicht *E* angebracht werden, welches aus einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten Kölbchen bestand. Eine bemerkenswerte Fehlerquelle entstand hierdurch nicht, da sich das Gefäß *A* direct vor der Stirnfläche des Elektromagneten befand, und weil auf das fast ausserhalb des Kraftlinienverlaufes befindliche Gegengewicht, das an sich nur eine geringe Susceptibilität hat, so gut wie gar keine magnetische Wirkung ausgeübt wird. Jene Kölbchen wurden mit dem Glasstabe *C* in eine Bifilaraufhängung des Lutteroth'schen Torsionsapparates eingehängt.

Fig. 2.

Ausschnitt *B* versehen ist; der Elektromagnet *D* konnte durch letzteren dem Kölbchen mit der Lösung möglichst genähert werden.

Ein grösserer Behälter mit siedendem Wasser war erhöht aufgestellt und durch einen Schlauch mit dem Zickzackrohre *H* verbunden. Auf das untere Ende desselben war ein Schlauch

gesteckt, der mittels eines Quetschhahnes verschlossen werden konnte, und welcher gleichzeitig eine genaue Regulirung der durchfliessenden Wassermenge gestattete.

Auf diese Weise konnte man bei einiger Uebung unbeabsichtigte Temperaturschwankungen gänzlich vermeiden, sodass die Temperatur des Bades mit Leichtigkeit ca. 45 Minuten lang bis auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. constant gehalten werden konnte.

Vorversuche hatten ergeben, dass plötzliche Temperaturänderungen von 0° bis 40° im Untersuchungsgefäss nach Verlauf von 30 Minuten sich ausgeglichen hatten, sodass jenes dann bestimmt die Temperatur des Bades besass. Aus diesem Grunde wurde daher mit den Beobachtungen stets $\frac{1}{2}$ Stunde lang gewartet, wenn Aenderungen in der Temperatur desselben vorgenommen wurden.

Die Grenzen der Temperaturintervalle, innerhalb welcher sich die Untersuchungen bewegten, waren 0° und 40° C.

Bei höheren Temperaturen wurde nicht untersucht, um vor durch weitere Erwärmung eintretende Dissociation sicher zu sein, welche nach Angaben von G. Wiedemann¹⁾ bei Eisenchloridlösungen bei einer Temperatur von 60° sich bereits bemerkbar macht.

Bei 0° C. wurden die Beobachtungen begonnen, dann weiter in der Regel bei $26,6^{\circ}$ und 40° Ablesungen gemacht und hierauf bei absteigender Temperatur bei $13,3^{\circ}$ und dann nochmals bei 0° gemessen, sodass stets vollkommen geschlossene Beobachtungsreihen vorliegen. Die eigentlichen Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass, nachdem die Temperatur im Thermostaten hinreichend lange constant gehalten war, der Stromkreis geschlossen wurde, in welchem sich der Elektromagnet, eine Accumulatorenatterie und ein variabler Zusatzwiderstand befanden.

Alsdann regulirte man mittels jenes Widerstandes ein Magnetometer auf einen bestimmten Punkt der ca. 3 m von ihm entfernt aufgestellten Scale und stellte dann mittels eines Torsionskopfes²⁾ vom Platze des Beobachters aus das Untersuchungsgefäss auf eine bestimmte Lage zu den Kraftlinien ein; in der Regel wurde bei geschlossenem Stromkreise das Fadenkreuz im Beobachtungsfernrohr auf den Teilstrich 100 der Scale

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 5. 1878.

2) G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität 3. p. 850. 1883.

eingestellt; diese Einstellung wurde innerhalb einer Versuchsreihe stets unverändert beibehalten, sodass die Lösung sich stets im selben magnetischen Felde befand. Wurde jetzt der Stromkreis geöffnet, so drehte sich die Ebene des Beobachtungsspiegels um einen gewissen Winkel, welcher der magnetischen Anziehung proportional war.

Da sich bei der Erwärmung des Wasserbades die Feldstärke zunächst änderte, wurde sie magnetometrisch controlirt und mittels jenes variablen Zusatzwiderstandes wieder auf den alten Wert gebracht.

Bei jeder beobachteten Temperatur wurden in der Regel vier Ablesungen gemacht und von diesen dann der Mittelwert genommen, von dem jedoch noch der aus einer Correctionstabelle mit Rücksicht auf die Bifilaraufhängung entnommene Betrag in Abrechnung zu bringen ist.

Im Folgenden sei eine Versuchsreihe mitgeteilt, welche zur Genüge zeigt, mit welcher Genauigkeit die Einstellung durch den Torsionskopf bei geschlossenem Stromkreise erfolgen kann, und welche den geringen Unterschied der einzelnen beobachteten Ausschläge bei geöffnetem Strome erkennen lässt.

$$T = 0^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	268,3	268,5	268,2	268,5
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	168,3	168,5	168,5	168,5

$$s(0) = 168,4.$$

$$\text{Laut Correctionstabelle: } - 0,3 \quad s(0) = 168,1.$$

$$T = 26,6^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	258,5	258,6	258,3	258,4
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	158,5	158,6	158,3	158,4

$$s(20,6) = 158,4.$$

$$\text{Laut Correctionstabelle: } = 0,3 \quad s(26,6) = 158,1.$$

$$T = 40^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	252,2	252,4	252,3	252,5
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	152,2	152,4	152,3	152,5

$$s(40) = 152,4.$$

$$\text{Laut Correctionstabelle: } - 0,2 \quad s(40) = 152,2.$$

$$T = 13,3^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	263,9	263,8	263,7	264,0
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	163,9	163,8	163,7	164,0

$$s(13,3) = 163,9.$$

Laut Correctionstabelle: $-0,3$ $s(13,3) = 163,6.$

$$T = 0^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	268,7	268,4	268,6	268,4
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	168,7	168,4	168,6	168,4

$$s(0) = 168,5.$$

Laut Correctionstabelle: $-0,3$ $s(0) = 168,2.$

Der Mittelwert für den Temperaturcoefficienten wurde hieraus auf graphischem Wege festgestellt; bei jeder Concentration wurden zwei weitere derartige Versuche bei geänderter Feldstärke noch ausgeführt.

Zur Untersuchung gelangten wässrige Lösungen von Eisenchlorid, Nickelsulfat, Mangansulfat, Kobaltnitrat und Eisennitrat. Die Salze wurden als „chemisch rein“ teilweise von der chemischen Fabrik von Kahlbaum und von Schering in Berlin bezogen, ein Unterschied in den Resultaten bei gleichzeitiger Untersuchung beider Bezugsquellen war nicht zu constatiren.

Mein Freund Dr. Reckleben, als Chemiker von Beruf, hatte die grosse Liebeshwürdigkeit, die Herstellung der Lösungen zu übernehmen und auf chemisch-analytischem Wege den Procentgehalt derselben zu bestimmen. Für die Bereitwilligkeit, mit welcher derselbe sich dieser Arbeit unterzogen hatte, spreche ich ihm an dieser Stelle nochmals meinen herzlichsten Dank aus.

Unter dem Procentgehalt sind Volumengewichtsprocente zu verstehen auf wasserfreies Salz bezogen. Im Folgenden seien in tabellarischer Uebersicht der Mittelwert des Temperaturcoefficienten der untersuchten Lösungen, aus je drei Beobachtungen berechnet, mitgeteilt.

A. Eisenchloridlösungen.

10,3 Proc.	$\alpha = 0,00268$	33,1 Proc.	$\alpha = 0,00358$
23,0 „	$\alpha = 0,00267$	37,0 „	$\alpha = 0,00306$
28,5 „	$\alpha = 0,00277$	38,5 „	$\alpha = 0,00277$
29,3 „	$\alpha = 0,00339$	43,3 „	$\alpha = 0,00261$
29,9 „	$\alpha = 0,00337$		

Eine graphische Darstellung des Temperaturcoefficienten als Function der Concentration zeigt nachstehende Fig. 3.

Fig. 3.

Wie hieraus ersichtlich ist, liegt anscheinend ein Maximum des Coefficienten bei einer Concentration von 33,1 Proc., das zwischen den Lösungen von 28,5 Proc. und 38,5 Proc. besteht, worauf alsbald näher eingegangen werden soll.

B. Eisennitratlösungen.

12,1 Proc.	α IV = 0,00273
16,4 „	α III = 0,00287
21,2 „	α II = 0,00286
28,2 „	α I = 0,00287

C. Kobaltnitratlösungen.

9,9 Proc.	α IV = 0,00276
20,0 „	α III = 0,00283
27,6 „	α II = 0,00265
37,7 „	α I = 0,00269

D. Mangansulfatlösungen.

13 Proc.	α IV = 0,00288
23 „	α III = 0,00261
30,1 „	α II = 0,00259
40,2 „	α I = 0,00255

E. Nickelsulfatlösungen.

14,8 Proc.	α IV = 0,00295
23,5 „	α III = 0,00256
28,9 „	α II = 0,00292
30,8 „	α I = 0,00284

Die einzelnen Temperaturcoefficienten zeigen mit Ausnahme vom Eisenchlorid bei den verschiedenen Lösungen desselben Salzes nur geringere unregelmässige Schwankungen in ihren Werten, die zum Teil wohl innerhalb der Fehlergrenze liegen, sodass hieraus auf eine gesetzmässige Abhängigkeit des α von der Concentration, wie gleichfalls Jäger und Meyer¹⁾ behaupten, nicht zu schliessen ist. Beim Eisenchlorid scheint indessen ein gesetzmässiges Maximum für die Werte des Coefficienten vorzuliegen und zwar fällt dasselbe auf eine Concentration von ca. 33 Proc.

Um vor etwaigen Beobachtungsfehlern sicher zu sein, wurden die Beobachtungen mit den Concentrationen, welche die höheren Werte von α lieferten, mit ganz neu dargestellten

1) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 106. p. 622. 1897.

Lösungen wiederholt; gleichzeitig wurden, nachdem nach den ersten Versuchen dreiviertel Jahre verflossen waren, verschiedene Angaben noch einmal controlirt und zwar mit demselben Resultate wie früher, sodass hierin ein Beweis für die Zuverlässigkeit des Apparates liegt.

Die somit zweifellos festgestellte Inconstanz des Temperaturcoefficienten und der auffallende Verlauf seiner scheinbaren Abhängigkeit von der Concentration der Lösung bewog mich, nach analogen Abhängigkeiten anderer physikalischer Eigenschaften dieser Lösungen zu suchen, und zwar wurde untersucht die relative Magnetisirbarkeit, das elektrische Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung.

Zunächst wurde untersucht, ob in den relativen Werten der Magnetisirbarkeit der einzelnen Eisenschloridlösungen entsprechende Abweichungen wie bei den Temperaturcoefficienten auftreten.

Mit dem bereits beschriebenen Apparate waren diese Versuche ohne weiteres nicht durchführbar, da das mit einer neuen Lösung gefüllte Kölbchen stets beim Hineinsetzen an die alte Stelle im magnetischen Felde kommen musste.

Aus diesem Grunde wurde nebenstehender Apparat construirt (Fig. 4).

An den Elektromagnet *C* sind zwei gusseiserne Platten *A* angebracht, an denen sich die Polschuhe *B* befinden.

Die Platten *A* bilden gleichzeitig die Wände eines Thermostaten, dessen Wärmeregulirung wieder durch Zickzackrohre geschieht. In den Deckel *F* ist der gläserne Torsionsapparat eingekittet, in welchem an einer Bifilaraufhängung ein mit einem Glasstabe verschmolzenes parallelipedisch geformtes Glasgefäß mit der zu untersuchenden Salzlösung angebracht ist.

Der Deckel *F* hat in den Ansätzen *E* eine genaue Führung, die Libelle *D* gestattet ausserdem noch eine zuverlässige Justirung des ganzen Apparates.

Fig. 4.

An den obersten Schliff, der zwecks Auswechselung der Salzlösungen geöffnet werden muss, ist noch ein Spiegel angebracht, sodass man mittels Scale und Fernrohr den Schliff beim Einsetzen stets an die alte Stelle wieder bringen kann.

Die Ausführung der Beobachtungen geschah in derselben Weise wie bei der Bestimmung der Temperaturcoefficienten, die verschiedenen Eisenchloridlösungen wurden hintereinander zunächst bei 0° und später bei 40° untersucht. Die hierbei gefundenen Werte der relativen Magnetisierbarkeit liegen auf schwach zur Abscissenaxe gekrümmten Curven, zeigen aber in der Nähe der Concentration mit maximalem Temperaturcoefficienten keine auffallenden Abweichungen, woraus sich ergibt, dass die Genauigkeit der Beobachtungen zur Erkennung dieser Feinheiten nicht ausreicht.

Ferner wurden das specifische und moleculare elektrische Leitvermögen der Eisenchloridlösungen bei den Temperaturen 0° , $19,8^{\circ}$, $39,85^{\circ}$ und $59,8^{\circ}$ ermittelt.

Das specifische Leitvermögen zeigt ein Maximum, welches in der Nähe von 23 Proc. liegt, und sich mit steigender Temperatur nach höheren Concentrationen verschiebt.

Eine dem Maximum des Temperaturcoefficienten entsprechende charakteristische Abweichung lassen diese Beobachtungen indes nicht erkennen.

Bei der molecularen Leitfähigkeit fällt das Maximum, welches beim specifischen Leitvermögen besteht, fort, und es bilden sich zur Abscissenaxe schwach convexe Curven, welche bei den verschiedenen Temperaturen annähernd parallel zu einander ohne bemerkenswerte Abweichungen verlaufen.

Desgleichen nimmt der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit, ohne ein Maximum zu zeigen, mit steigender Concentration allmählich zu.

Auch die Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung von der Concentration zeigt, wie nachstehende Fig. 5 erkennen lässt, keine Analogie zu den Abweichungen der magnetischen Temperaturcoefficienten.

Zur Erklärung der Unregelmässigkeiten der magnetischen Temperaturcoefficienten kommt vielleicht die Hydrolyse der Eisenchloridlösungen in Betracht, in dem sich colloidales Eisen-

hydroxyd und Salzsäure bildet. Bereits G. Wiedemann¹⁾ hatte festgestellt, dass FeCl_3 -Lösungen, welche stark hydroxydhaltig waren, einen geringeren Temperaturcoefficienten wie stark saure zeigten.

Das früher beobachtete Maximum für die Abnahme des Magnetismus liesse sich demnach durch die Annahme erklären, dass bei den betreffenden Concentrationen eine geringere Hydrolyse eintritt. Demnach müsste man doch wohl einen ähnlichen Einfluss auf das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit erwarten, der aber thatsächlich nicht beobachtet wurde.

Fig. 5.

Um zunächst das Auftreten der Hydrolyse zu beseitigen, wurden Lösungen des wasserfreien Salzes in absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether hergestellt, leider war aber die Löslichkeit eine derartig geringe, dass es unmöglich war, Lösungen innerhalb des interessanten Gebietes von 28,5 Proc. bis 38,5 Proc. anzufertigen. Ferner trat hierbei noch der Umstand störend auf, dass das Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung das Lösungsmittel zu Aethylaldehyd oxydirte, wodurch neue Complicationen entstanden.

Endlich kann man sich die Frage vorlegen, wie die Curven, welche die Abhängigkeit der Susceptibilität von der Concentration zeigen, etwa verlaufen müssten, damit aus ihnen die Anomalie

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126. p. 25. 1865.

im Verhalten des Temperaturcoefficienten folgen würde. Diese Frage besitzt natürlich keine eindeutige Lösung.

Die Fig. 6 veranschaulicht eine mögliche Lösung.

Dabei sind *A* und *B* die Curven der Suszeptibilität bei einer Temperatur T_0 und T_t . Die Curve *A* habe bei *C* eine geringe Ausbuchtung nach der Abscissenaxe zu.

Fig. 6.

Macht man nun die Annahme, dass bei der höheren Temperatur T_t , wie bei der Leitfähigkeit die Ausbuchtung C' zunimmt und sich nach grösseren Concentrationen hin etwas verschiebt, so muss demnach ein allmähliches Anwachsen und Abfallen der Temperaturcoefficienten auftreten. Denn bezeichnet man die der Curve *A* angehörigen Magnetisirungszahlen mit s_0 , die der Curve *B* mit s_t , so tritt bei der Berechnung des Temperaturcoefficienten

$$\alpha = \frac{s_0 - s_t}{t \cdot s_0},$$

da $s_0 - s_t$ infolge der Ausbuchtung ansteigt und wieder abfällt, ein Maximum des magnetischen Temperaturcoefficienten auf, wie es thatsächlich beobachtet wurde.

Dass die Ausbuchtungen *C* und C' bei der Untersuchung der relativen Magnetisirbarkeit nicht zu erkennen sind, ist wohl lediglich dem Umstande zuzuschreiben, dass die Grenze der Beobachtungsfehler eine verhältnismässig grosse ist, welche demnach nur den Verlauf der Suszeptibilität angenähert zeigt.

Wie aus vorstehender Arbeit ersichtlich ist, zeigen die für den Temperaturcoefficienten des Magnetismus gefundenen Werte eine sehr erfreuliche Uebereinstimmung mit den Resul-

taten von Jäger und Meyer, demnach scheint die Annahme gerechtfertigt zu sein, dass die Plessner'schen Angaben etwas zu hoch sind, der Grund hierfür mag wohl in der Störung durch Convectionsströme, wie in der nur mässigen Empfindlichkeit des benutzten Apparates liegen. Jedenfalls ist hierdurch gezeigt worden, dass die empfindlicher gemachte Wiedemann'sche Methode trotzdem zur genauen Bestimmung des Temperaturcoefficienten benutzt werden kann, wenngleich die Quincke'sche Steighöhenmethode, was Bequemlichkeit anbelangt, ihr entschieden vorzuziehen ist.

An dieser Stelle unterziehe ich mich nochmals gerne der Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Wiener, welcher nach dem Tode des Hrn. Geheimrat Wiedemann in lebenswürdigster Weise die Weiterführung der Untersuchungen leitete, für die mir jederzeit bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen bin ich Hrn. Prof. Dr. Wiedenburg zu grossem Danke verpflichtet für die mir ebenfalls von seiner Seite zu teil gewordene reichliche Unterstützung.

Leipzig, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 30. Mai 1901.)