nähert. Trägt man die Resultate graphisch auf, so sieht man, dass dieses Ereigniss noch lange vor dem Erreichen des absoluten Nullpunktes eintreten muss.

Ich bin weit davon entfernt, zu behaupten, den ganzen Kälteeffect, den man aus den verflüssigten Gasen ziehen kann, bereits realisirt zu haben, und ich halte deshalb nicht für unwahrscheinlich, dass wir — besonders wenn es einmal gelingen sollte, den Wasserstoff im Zustande einer statischen Flüssigkeit in grösseren Quantitäten zu haben¹⁾ — im Stande sein werden, im Kupfer einen Leiter von unendlich kleinem electricischen Widerstande zu bekommen.

Ein solcher Leiter hätte ganz merkwürdige Eigenschaften. Die Electricität würde sich in ihm ohne Wärmeentwicklung fortbewegen, und der Nutzeffect bei der electricischen Kraftübertragung in einem solchen Leiter würde sich der Eins nähern. Obgleich hiervon vorerst keine praktischen Resultate erzielt werden könnten, so ist es nichtsdestoweniger wichtig, zu constatiren, dass die obigen Andeutungen nicht dem Gebiete der Phantasie angehören und mit den Mitteln, welche uns die Verflüssigung der Gase in die Hand gelegt hat, realisirbar sind.²⁾

Phys. Inst. d. Univ. Krakau.

V. Ueber die electricische Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols; von Emanuel Pfeiffer.

(Aus den Sitzungsber. der k. bair. Acad. vom 5. Mai 1885 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Im Anschluss an eine vor kurzem in diesen Annalen erschienene Arbeit über die electricische Leitungsfähigkeit von Mischungen aus Alkohol und Wasser³⁾ wurde ich auf eine

1) Ueber den gegenwärtigen Zustand der Verflüssigungsfrage des Wasserstoffs siehe meine Notiz in Compt. rend. 100. p. 981—982. 1885.

2) Aus Compt. rend. vom 11. Mai d. J. (100. p. 1188—1191) ersehe ich, dass Caillietet und Bouty neulich den electricischen Widerstand des Kupfers bei niedrigen Temperaturen gemessen haben. Sie waren aber nicht im Stande, eine niedrigere Temperatur als -123° C. herzustellen.

3) Pfeiffer, Wied. Ann. 25. p. 232. 1885.

genauere Untersuchung der Frage nach dem diesbezüglichen Verhalten von möglichst reinem, absoluten Alkohol selbst geführt. Die Flüssigkeiten wurden in demselben Widerstandsgefäß untersucht, welches ich in der eben citirten Arbeit¹⁾ ausführlich beschrieben habe, und das eine Widerstandscapacität:

$$K = 0,000\ 000\ 330\ 3$$

besitzt.

Die Ermittlung der Widerstände geschah, wie in meiner noch früheren Arbeit über die electriche Leitungsfähigkeit des kohlensauren Wassers²⁾ genauer ausgeführt ist, nach der Kohlrausch'schen Methode mittelst Sinusinductor und Electrodynamometer.

Was Literaturangaben über obiges Thema anlangt, so sind dieselben ziemlich spärlich. Neben einer Anzahl von unbestimmten, allgemeinen und theilweise unrichtigen Angaben sind nur die Bemerkungen von F. Kohlrausch über diesen Gegenstand von Bedeutung. Derselbe findet³⁾ die electriche Leitungsfähigkeit von käuflichem, sogenanntem absoluten Alkohol schwankend zwischen 1,8 und 2,0. (Auch hier sind die für die Leitungsfähigkeiten angegebenen Zahlen mit 10^{-10} zu multipliciren, um sie auf die Leitungsfähigkeit des Hg = 1 zu reduciren.) Wurde derselbe in der bekannten Weise über gebranntem Kalk destillirt, um den Rest von Wasser zu entfernen, so erhielt er Werthe der Leitungsfähigkeit, die zwischen 0,3 und 0,5 schwankten.

Auch bei meinen Versuchen ging ich von käuflichem absoluten Alkohol aus, der nach einer specifischen Gewichtsbestimmung noch 0,72 Proc. Wasser enthielt und bei Zimmertemperatur die Leitungsfähigkeit 2,4 besass. Um reinen absoluten Alkohol zu gewinnen, wurde eine Portion von ca. 3 l mit gebranntem Kalk einige Tage in einem Glaskolben stehen gelassen, dann mit Rückflusskühler einige Stunden in diesem gekocht, und dann eine langsame und regelmässige Destillation mit Glaskühler und Glasvorlage unter sorgfältigem Abschluss der atmosphärischen Feuchtigkeit eingeleitet.

1) l. c. p. 233.

2) Pfeiffer, Wied. Ann. 23. p. 625. 1884.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 12. 1876.

Um die Lösungen aus der grossen Flasche, in der sie aufbewahrt wurden, in das Widerstandsgefäss zu leiten, ohne dieselben mit der atmosphärischen Luft in Verbindung zu bringen, wurden sie durch Glasröhren, die mittelst Korkstöpseln luftdicht in die Gefässe eingesetzt werden konnten, aus einem Gefässe ins andere mit Hülfe einer Art Wasserpumpe hinübergesaugt.

Indem ich nach diesen einleitenden Bemerkungen zur Angabe der erzielten Resultate schreite, will ich zunächst erwähnen, dass bei den ersten Destillationen der Werth der Leitungsfähigkeit des erhaltenen Destillates in der That innerhalb der von Kohlrausch gegebenen Grenzen schwankte. Nun wurden aber die auf diese Weise erhaltenen Producte immer wieder von neuem nach demselben Verfahren destillirt, und es zeigte sich dabei bald, dass die Leitungsfähigkeiten tiefer und tiefer sanken.

In den weiter unten folgenden Tabellen sind für einige der reinsten von mir erhaltenen Lösungen die Zahlenwerthe angegeben.

Es stellte sich bald heraus, dass der reine Alkohol mit reinem Wasser die Eigenschaft theilt, dass durch ganz geringfügige Verunreinigungen die Leitungsfähigkeit stark beeinflusst wird. Durch blosses Stehenlassen in dem völlig reinen und seit mehr als $\frac{1}{2}$ Jahr nur ganz reines Wasser und eben solchen Alkohol enthaltenden Gefäss ändert sich die Leitungsfähigkeit des ganz reinen Alkohols nahe zusehends. Da ich auch Temperaturcoefficienten der Lösungen bestimmte, so musste ich wegen der geraumen Zeit, die verstreicht, bis das Gefäss eine gewünschte Temperatur angenommen hat, obiger Zunahme des Leitungsvermögens Rechnung tragen, und deshalb sind auch diese Zunahmen mit der Zeit in den folgenden Tabellen mit angeführt.

Was nun die nachfolgenden Tabellen anlangt, so ist in ihnen eine kleine Zahl der von mir gemachten Versuchsreihen zusammengestellt.

Die erste Columne λ enthält die Leitungsfähigkeiten der Lösungen, die zweite und dritte die Temperatur derselben im Moment der Widerstandsbestimmung. In Betreff der

Temperaturbestimmung ist zu bemerken, dass das Widerstandsgefäss in einem mit Wasser gefüllten Glas stand, das selbst wieder in ein grosses Wasserbad eingesetzt wurde, um die Temperatur recht sicher zu ermitteln, und um die Temperaturänderungen meines Gefässes recht allmählich zu vollziehen.

Es wurden nur zwei verschiedene Temperaturen in Anwendung gebracht, nämlich die jeweilige Zimmertemperatur t und eine höhere t_1 von ca. 30° , welche mittelst eines von den Schwankungen des Barometerstandes unabhängigen Thermostaten erzielt wurde und während beliebig langer Zeit im Maximum um $0,2^\circ$ schwankte.

Die vierte und fünfte Columne enthalten die Zeit der Bestimmung nach Tag und Stunde.

Um den Temperaturcoefficienten einer Lösung zu erhalten, genügt nicht die directe Vergleichung zweier aufeinander folgender Bestimmungen bei den Temperaturen t und t_1 , da die Veränderung der Leitungsfähigkeit eine Resultirende aus zwei Ursachen ist, nämlich aus dem Einfluss der Temperatur und dem des blossen Stehenbleibens während einer bestimmten Zeit. Um den ersteren, der bestimmt werden soll, von letzterem loszuschälen, verfuhr ich folgendermassen. Bei der Temperatur t wurden zwei, um eine gemessene Zeit voneinander abstehende Messungen gemacht, und aus der Differenz der Leitungsfähigkeiten die Zunahme derselben pro Stunde für die Temperatur t berechnet. Diese Zahlen sind in der Columne $A_h(t)$ enthalten. Sodann wurde das Widerstandsgefäss in das Bad mit der hohen Temperatur t_1 eingesetzt und, nachdem diese Temperatur vom Gefäss angenommen war, auch bei t_1 zwei analoge Bestimmungen gemacht, die die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde bei der Temperatur t_1 ergaben; diese sind unter der Bezeichnung $A_h(t_1)$ eingetragen. Das arithmetische Mittel aus zwei solchen aufeinander folgenden Werthen ergab mit der nöthigen Annäherung die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde beim Uebergang der Temperatur von t auf t_1 , und mit Hülfe dieser letzten Zahl konnte dem Theil der Aenderung der Leitungsfähigkeit bei der Temperaturzunahme, der von dem Einfluss

der Zeit herrührte, in leicht ersichtlicher Weise Rechnung getragen werden.

In der Columnne Δ_t sind die Zunahmen der Leitungsfähigkeit pro Grad zusammengestellt, wie sie sich nach Anwendung der eben erwähnten Correction ergaben.

Die zwei nächsten Verticalreihen enthalten Temperaturcoefficienten. In der ersteren sind unter Δ_t/λ_{18} die Zunahmen pro Grad im Verhältnisse zur Leitungsfähigkeit bei 18° zu verstehen.

Um auch einen Vergleich mit den bei den Metallen auftretenden Grössen des Temperatureinflusses zu ermöglichen, bei denen die Temperaturcoefficienten meist auf die Leitungsfähigkeit λ_0 bei 0° bezogen werden, sind diese Werthe für meine Lösungen unter Δ_t/λ_0 zusammengestellt.

Zunächst gehe ich zur Angabe einiger von mir erlangter Zahlen über und will hierbei nur die nöthigsten Bemerkungen machen, indem ich mir die Discussion der Resultate auf später verspare. Jede Tabelle enthält immer die Untersuchung je einer Füllung des Widerstandsgefässes.

In Tab. I sind die Zahlen für einen Alkohol enthalten, der gleich nach Beendigung der Destillation aus der grossen Flasche, in der er aufbewahrt wurde, ins Widerstandsgefäss eingefüllt wurde.

Wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, trat zwischen dem 4. und 28. Tage der Beobachtung eine lange Pause ein, während deren das Widerstandsgefäss fest verschlossen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

Aber auch die grosse Flasche, aus der obige Probe gleich nach Beendigung der Destillation entnommen war, wurde während derselben Zeit unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt. Nach obiger Versuchsreihe wurde die Lösung ausgegossen und frischer Alkohol aus der nahe fünf Wochen lang gestandenen grossen Flasche (und zwar von derselben Destillation wie der erste) eingefüllt. Die Resultate dieser zweiten Beobachtungsreihe sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle I.
(1. Destillat, 1. Portion).

λ	t	t_1	Zeit		$d_h(t)$	$d_h(t_1)$	$10^5 \cdot d_t$	$10^5 \cdot \frac{d_t}{\lambda_{18}}$	$10^5 \cdot \frac{d_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
				^h					
0,1925	15,5	—	1.	9 43	0,0031				
0,1958	15,9	—	1.	10 47					
0,1745	—	28,5	1.	12 0					
0,1844	—	28,7	1.	3 32		0,0028	—197	—1028	—867
0,2124	15,7	—	1.	5 2	0,0000		—199	—0958	—817
0,2124	15,8	—	1.	6 15					
0,1914	—	28,4	1.	6 55					
0,2259	—	28,3	2.	8 14		0,0026	—085	—0357	—335
0,2436	12,0	—	2.	9 58					
0,2413	16,1	—	2.	10 46	0,0006				
0,2420	16,3	—	2.	12 4					
0,2346	—	28,7	2.	2 44			—085	—0349	—332
0,2369	—	28,7	2.	4 1		0,0018	—067	—0271	—260
0,2472	15,8	—	2.	5 16	0,0009				
0,2476	15,7	—	2.	5 43			—059	—0238	—280
0,2416	—	29,0	2.	6 48					
0,2760	—	29,0	3.	7 49		0,0026	+037	+0137	—
0,2732	16,1	—	3.	9 0	0,0008				
0,2745	16,5	—	3.	10 35			+054	+0195	—
0,2830	—	29,0	3.	11 58					
0,2867	—	29,0	3.	2 17		0,0016	+061	+0216	—
0,2804	16,2	—	3.	3 50	0,0005		+078	+0277	—
0,2813	16,1	—	3.	5 31					
0,2933	—	29,5	3.	6 37					
0,3238	—	29,5	4.	7 30		0,0024	+166	+0536	—
0,3041	16,0	—	4.	9 0	0,0010				
0,3056	15,9	—	4.	10 32					
0,4191	14,3	—	28.	4 41					
0,4196	14,4	—	28.	5 33	0,0005				
0,5171	—	30,3	28.	6 48			+606	+1380	—
0,5406	—	31,3	29.	7 37					
0,4439	16,1	—	29.	9 20	0,0008		+655	+1430	—
0,4455	16,2	—	29.	11 24					
0,5355	—	30,0	29.	12 15			+646	+1410	—
0,5385	—	30,2	29.	3 16		0,0010	+646	+1400	—
0,4421	15,1	—	29.	4 44	0,0005				
0,4493	15,4	—	30.	7 43			+663	+1410	—
0,5481	—	30,2	30.	9 6					
0,5511	—	30,2	30.	2 38	0,0004		+651	+1380	—
0,4546	15,3	—	30.	4 16					
0,4648	15,9	—	31.	8 32					

Tabelle II.
(1. Destillat, 2. Portion).

λ	t	t_1	Zeit		$\Delta_h(t)$	$\Delta_h(t_1)$	$10^5 \cdot \Delta_t$	$10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$	$\frac{\Delta_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1550	16,1	—	1.	h 3 30	0,0018	0,0027	+041	+0258	—
0,1586	16,6	—	1.	5 26					
0,1669	—	30,7	1.	6 35					
0,2052	—	30,7	2.	8 —	0,0003	0,0019	+102	+0523	—
0,1941	17,2	—	2.	9 49					
0,1945	17,4	—	2.	11 11					
0,2125	—	30,8	2.	12 22	0,0006	0,0019	+125	+0640	—
0,2172	—	30,7	2.	2 52					
0,2013	17,0	—	2.	4 17					
0,2026	17,1	—	2.	6 28	0,0000	0,0019	+154	+0755	—
0,2247	—	30,7	2.	7 21					
0,2502	—	30,9	3.	8 26					
0,2267	17,0	—	3.	11 36	0,0019	+192	+0849	—	—
0,2272	17,2	—	3.	2 25					
0,2624	—	30,9	3.	5 38					
0,2913	—	30,9	4.	8 45	0,0006	+268	+1030	—	—
0,2574	17,0	—	4.	11 47					
0,2591	17,0	—	4.	2 32					

Nach diesen Resultaten begann ich von neuem mit Destillationen. In den folgenden drei Tabellen sind aus den Versuchsreihen, die ich für verschiedene Destillate erhielt, nur die Zahlen für ein einziges Destillat zusammengestellt, welches die tiefsten Werthe für die Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols ergeben hat.

Tabelle III.
(2. Destillat, 1. Portion).

λ	t	t_1	Zeit		$\Delta_h(t)$	$\Delta_h(t_1)$	$10^5 \cdot \Delta_t$	$10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$	$10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1409	18,3	—	1.	h 1 56	0,0000	0,0040	-873	-569	-517
0,1319	—	33,2	1.	2 47					
0,1367	—	33,3	1.	4 —					
0,1530	18,3	—	1.	5 34	0,0028	-391	-255	-244	—
0,1530	18,3	—	1.	6 —					
0,1491	—	33,4	1.	7 25					
0,1844	—	33,4	2.	7 50	0,0007	±000	±000	±000	—
0,1860	17,7	—	2.	8 51					
0,1864	17,7	—	2.	9 25					

Tabelle IV.
(2. Destillat, 2. Portion).

λ	t	t_1	Zeit		$\Delta_h(t)$	$\Delta_h(t_1)$	$10^5 \cdot \Delta_t$	$10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$	$10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1528	17,7	—	2.	10 —	0,0042	0,0040	—974	—628	—565
0,1553	17,7	—	2.	10 37					
0,1434	—	33,3	2.	11 25					
5,1459	—	33,4	2.	12 3	0,0014		—846	—514	—471
0,1645	17,8	—	2.	2 5					
0,1651	17,8	—	2.	2 31					

Tabelle V.
(2. Destillat, 3. Portion).

λ	t	t_1	Zeit		$\Delta_h(t)$	$\Delta_h(t_1)$	$10^5 \cdot \Delta_t$	$10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$	$10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1261	17,9	—	2.	2 50	0,0022	0,0028	—1050	—824	—717
0,1276	17,9	—	2.	3 30					
0,1141	—	33,7	2.	4 45					
0,1203	—	33,9	2.	6 59	0,0003	0,0024	—0916	—670	—598
0,1374	17,3	—	2.	8 9					
0,1406	17,8	—	3.	7 25					
0,1319	—	33,9	3.	8 35	0,0007	0,0016	—0646	—459	—425
0,1348	—	33,9	3.	9 48					
0,1426	17,6	—	3.	12 4					
0,1440	18,0	—	3.	2 8	0,0003	0,0017	—0270	—189	—183
0,1435	—	34,1	3.	2 49					
0,1468	—	34,3	3.	4 47					
0,1613	—	34,2	4.	9 47	0,0006	0,0025	—0081	—056	—055
0,1637	—	34,2	4.	10 14					
0,1665	18,4	—	4.	3 28					
0,1672	18,5	—	4.	5 44	0,0003	0,0025	+0089	+053	—
0,1730	—	34,3	4.	7 —					
0,2043	—	34,2	5.	7 10					
0,1938	18,4	—	5.	8 42	0,0006		+0253	+151	—
0,1950	18,6	—	5.	10 47					

Beim Betrachten dieser Resultate fällt zunächst die Thatsache ins Auge, dass der reine absolute Alkohol gegen kleine Verunreinigungen in seiner electrischen Leitungsfähigkeit eine ähnliche Empfindlichkeit besitzt, wie das reine Wasser. Jede Tabelle enthält eine Versuchsreihe mit einer einzigen Füllung, die während der ganzen Dauer der Untersuchung mit einem sehr

gut schliessenden Glasstöpsel gesperrt war. Das aus den Tabellen ersichtliche Anwachsen der Leitungsfähigkeit kann im wesentlichen nur durch Auflösen der Glassubstanz von den Wänden des Widerstandsgefässes erfolgt sein, vielleicht auch durch Abgabe von Verunreinigungen von Seite der Platinelektroden. Wie sehr dieses Anwachsen von der Temperatur abhängt, ist aus den Rubriken $\Delta_h(t)$ und $\Delta_h(t_1)$ ersichtlich, die die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde bei Zimmertemperatur und bei ca. 33° bezeichnen. Der erste Werth von $\Delta_h(t)$ in jeder Tabelle ist aussergewöhnlich gross, er erklärt sich durch die Mischung der eben eingegossenen reinen Lösung mit den an den Wänden adhären den Resten der vorherigen bereits verunreinigten. Abgesehen von dieser ersten Zahl sind die Zahlen $\Delta_h(t)$ bedeutend, meistens ungefähr dreimal kleiner, als die Zahlen $\Delta_h(t_1)$.

Auch die zweite Erfahrung, auf die ich hier hinweisen möchte, erläutere ich am besten an der Hand der Tabellen.

Tabelle I enthält die Zahlen für eine Lösung, die unmittelbar nach Vollendung einer Destillation ins Widerstandsgefäss eingefüllt worden war. Während der 31tägigen Beobachtungsdauer war die Leitungsfähigkeit von 0,1925 auf 0,4648 gestiegen. Die grosse Masse derselben Destillation war in der als Vorlage dienenden grossen Flasche aufbewahrt worden. Es wurde nun eine Probe dieses letzten Alkohols untersucht. In Anbetracht des Umstandes, dass die erste Probe im Widerstandsgefäss mit einer im Verhältniss zu ihrer Masse ungleich grösseren Glasfläche in Berührung gewesen und theilweise Temperaturen über 30° ausgesetzt gewesen war, erwartete ich bei der zweiten Probe eine bedeutend kleinere Steigerung der ursprünglichen Leitungsfähigkeit. Ein Blick auf Tabelle II, welche die Resultate wiedergibt, zeigt, dass die Leitungsfähigkeit während der fünfwochentlichen Aufbewahrung im grossen Gefäss von 0,1925 auf 0,1550 gesunken war. Um den Grund dieser auffallenden Erscheinung nachzuweisen, habe ich die Tabellen III, IV und V angefügt, welche die Resultate mit den drei verschiedenen Proben eines einzigen Destillates waren. Die

erste Probe (Tabelle III) zeigt einen ähnlichen Verlauf der Erscheinungen, wie Tabelle I, sie wurde zwei Tage untersucht. Sodann wurden am zweiten Tage (seit der Bereitung des Destillates waren zwei Tage verflossen) rasch nacheinander zwei Füllungen untersucht. Bis zur ersteren von beiden war die grosse Aufbewahrungsflasche ruhig stehen geblieben; vor der letzten Füllung des Widerstandsgefässes wurde dieselbe längere Zeit aufs heftigste geschüttelt, um den Alkohol mit der mit ihm eingeschlossenen, vollkommen trockenen atmosphärischen Luft zu sättigen. Der Unterschied zwischen dem noch annähernd luftfreien Alkohol im ersten und dem mit Luft gesättigten im zweiten Fall zeigt sich in Tabelle IV und V. Während bei Zimmertemperatur im ersten Fall die Leitungsfähigkeit 0,1528 betrug, war sie im zweiten auf 0,1261 herabgesunken, und damit ist gezeigt, dass die Leitungsfähigkeit des reinen Alkohols durch Absorption von Luft beträchtlich abnimmt.

Hiermit erklärt sich auch die oben berührte eigenthümliche Erscheinung, dass nach fünfwöchentlicher Aufbewahrung in der grossen Flasche die Leitungsfähigkeit des Alkohols gesunken war. Denn die letztere stieg wegen Aufnahme von Verunreinigungen und fiel wegen allmählicher Absorption von Luft. Infolge grosser Reinheit der Glasflächen oder grosser Beständigkeit der Glassorte war aber die erstere Einwirkung gering und überwog die letztere.

Schon vor Jahren habe ich eine analoge Erscheinung beim Durchleiten eines Luftstromes durch reines Wasser gefunden, dessen Leitungsfähigkeit dadurch ebenfalls sank. Doch konnte ich damals wegen nicht ausreichender Hilfsmittel die Erscheinung nicht sicher constatiren. Es wäre also möglich, dass obiger Satz nicht auf den absoluten Alkohol allein stimmt, sondern allgemeinere Gültigkeit besitzt.

Ein bestimmter Werth für die Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols lässt sich, wie aus dem bereits Gesagten folgt, ebenso wie beim Wasser, nicht angeben. Da dieselbe mit zunehmender Reinheit tiefer und tiefer sinkt, so kann

man die kleinsten von mir gefundenen Werthe nur als obere Grenze des wahren Werthes betrachten. Dieselben sind für mit Luft gesättigten Alkohol:

$$\lambda = 0,126 \text{ bei } 17,9^{\circ}$$

und für nahezu luftfreien Alkohol:

$$\lambda = 0,141 \text{ bei } 18,3^{\circ}.$$

Die Werthe sind also doppelt so tief, als die für das reinste, von F. Kohlrausch¹⁾ untersuchte Wasser, welcher findet:

$$\lambda = 0,25 \text{ bei } 12^{\circ}.$$

Wie beim Wasser wird wohl auch beim Alkohol eine Destillation im luftverdünnten Raum, also bei tieferer Siedetemperatur, die Zahlen für die Leitungsfähigkeit noch tiefer herabdrücken. Ich gedenke diesen Versuch durchzuführen.

Schliesslich wende ich mich noch zur Interpretation der drei letzten Columnen. Die Columnen Δ_i enthält die Zunahmen der Leitungsfähigkeiten pro Grad. Man sieht bei der ersten Portion, dass diese Zunahme zuerst negativ ist, dass also die Leitungsfähigkeit meines reinen Alkohols gerade wie bei den Metallen mit steigender Temperatur abnimmt und sich ziemlich rasch einem Punkt nähert, wo der Temperatureinfluss = 0 geworden ist. Diesen Punkt möchte ich den Indifferenzpunkt nennen. In Anbetracht dieser Analogie zwischen den Metallen und meinem Alkohol sei es mir gestattet, der Kürze wegen die Leitungsfähigkeit des letzteren in diesem Stadium als metallische zu bezeichnen. Nachdem der Indifferenzpunkt von der Lösung passirt ist, wird Δ_i positiv, wie bei den Electrolyten, ich will dann die Leitung als electrolytische bezeichnen. Das Anwachsen von Δ_i wird mit der Zeit immer langsamer und ändert sich in den letzten Beobachtungstagen nur mehr wenig.

Falls es nicht gelingt, in Zukunft zur Erklärung dieser Erscheinungen die Einwirkung irgend welcher secundärer Verhältnisse nachzuweisen, deren Existenz mir einstweilen unbekannt ist, dürfte vielleicht die folgende Anschauungsweise die ungezwungenste Erklärung darbieten.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann 24. p. 51. 1885.

Der ganz reine Alkohol besitzt eine metallische Leitungsfähigkeit, deren absoluter Betrag von den geringen Beimischungen abhängt, die theils Electrolyte sind, theils nicht. Beide Arten von Beimischungen können die Leitungsfähigkeit in verschiedener Weise beeinflussen. Für eine Beimischung der zweiten Art (Luft) ist eine Verminderung eingetreten. Beimischungen der ersten Art werden wohl immer ein Steigen verursachen.

Bei der Temperaturerhöhung hat nun die Flüssigkeit infolge der metallischen Leitung des Alkohols das Bestreben, mit der Leitungsfähigkeit zu sinken und infolge ihrer Eigenschaft als Lösung von Electrolyten, mit derselben in die Höhe zu gehen. Das jeweilige λ ist dann die Resultirende aus beiden Einflüssen. Bei grosser Reinheit ist der Einfluss der kleinen Mengen von Electrolyten gering, es überwiegt die metallische Leitung, der Coëfficient λ ist negativ. Beim Stehenlassen lösen sich electrolytische Theilchen der Glas-substanz, die electrolytische Leitung wird stärker, λ wird $= 0$, wenn sich beide Wirkungen compensiren, und dann positiv, wie bei den gewöhnlichen Electrolyten.

Eine genauere Betrachtung der fünf angegebenen Lösungen zeigt, dass der Indifferenzpunkt nicht bei dem gleichen absoluten Betrag der Leitungsfähigkeit eintritt. Bei der ersten liegt er etwa beim Werth:

$$\lambda = 0,26; \quad (1.)$$

bei der zweiten ist er bei der Grösse:

$$\lambda = 0,15; \quad (2.)$$

bereits überschritten; bei der dritten liegt er bei:

$$\lambda = 0,19 \quad (3.)$$

bei der fünften befindet er sich ca. bei:

$$\lambda = 0,16. \quad (4.)$$

Die Werthe (2.) und (4.) entsprechen mit Luft gesättigten Flüssigkeiten, die Zahlen (1.) und (3.) nahe von Luft befreiten. Es kommt eben bei dem absoluten Betrag von λ noch die Wirkung der nicht electrolytischen Beimengungen in Betracht, die wir z. B. bei Luft kennen gelernt haben.

Falls der reine Alkohol thatsächlich metallisch, d. h. ohne Zersetzung leiten soll, darf beim Durchgang eines con-

stanten Stromes sich keine Polarisation zeigen. Allein ich konnte auch bei meinen reinsten Lösungen noch immer einen Polarisationsstrom nachweisen. Doch liesse sich derselbe durch die Zerlegung der electrolytischen Verunreinigungen leicht erklären, wenn man bedenkt, wie geringe Quantitäten von Ionen nöthig sind, um schon merkliche Polarisation zu erhalten.

Es dürfte in Anbetracht dieser Thatsachen die Anschauung nahe liegen, den Alkohol als einen metallischen Leiter zu betrachten, sodass beim Durchgang der Electricität durch eine alkoholische Lösung der Strom sich nach Maassgabe des Verhältnisses der Leitungsfähigkeiten zwischen Lösungsmittel und gelösten Electrolyten theilt — eine Anschauung, die in den letzten Decennien mehr und mehr über Bord geworfen wurde und als verlassen gilt. Dass die Erscheinung bisher entgehen musste, lässt sich leicht aus dem verschwindenden Betrag dieser metallischen Leitungsfähigkeit gegenüber der gewöhnlicher Electrolyte erklären.

Ob dann diese Eigenschaft des Alkohols speciell mit seiner Natur und chemischen Zusammensetzung zusammenhängt, oder ob sich diese Erscheinung schliesslich als allgemeinere Eigenthümlichkeit einer Anzahl von Lösungsmitteln herausstellt, sind dann weitere Fragen.

Eine kurze Andeutung ist in einer der neuesten Arbeiten von F. Kohlrausch¹⁾, in der ein alter Versuch von Faraday erwähnt wird, in den Worten enthalten: „diese Thatsache scheint nun doch zu beweisen, dass in sehr grosser Verdünnung auch das Wasser selbst mitleitet.“ Das Fehlen des Wasserstoffs an der Kathode, das er allerdings nicht bestimmt constatirte, würde auch bei Wasser für die metallische Leitungsfähigkeit bei grosser Reinheit sprechen.

Die oben angedeutete Möglichkeit, dass sich die metallische Leitungsfähigkeit der Lösungsmittel als eine allgemeinere Eigenschaft derselben in Zukunft herausstellen könnte, erhält damit eine weitere Stütze.

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1885. 7. Febr. p. 81.

Um einen Vergleich des Temperaturcoefficienten der Metalle mit dem des Alkohols zu ermöglichen, habe ich unter der Columnne Δ_t/λ_0 die Coefficienten im gleichen Maasse, wie sie bei den Metallen angegeben werden, nämlich auf λ_0 reducirt, bis zum Indifferenzpunkt zusammengestellt.

Δ_t/λ_0 bei den meisten Metallen schwankt um etwa 0,0037; der höchste Werth dieser Grösse beim Alkohol ist (Tab. I) 0,0087, also mehr als doppelt so gross. Wie aus dem Ansteigen der Zahlen mit steigender Reinheit ersichtlich ist, ist die angeführte Zahl erst als untere Grenze für den Temperaturcoefficienten des Alkohols zu betrachten, sodass dieser Werth beträchtlich höher ist, als der für die Metalle.

Bemerkenswerth ist das Ansteigen des Temperaturcoefficienten beim Uebergang von luftleerem Alkohol zu solchem, der mit Luft gesättigt ist.

VI. *Ein empfindliches Galvanometer mit messbarem Reductionsfactor; von R. W. Willson.*

Im vorigen Jahre beschäftigte ich mich im physikalischen Institute zu Würzburg mit der absoluten Messung der electromotorischen Kräfte gewisser galvanischer Elemente.

Dazu bedurfte ich eines zum Messen der Ströme von geringer Intensität geeigneten Galvanometers, dessen Reductionsfactor sich aber mit grosser Genauigkeit bestimmen lassen musste.

Die zu letzterem bisher üblichen Methoden bestehen, soweit mir bekannt ist, in einem Vergleich mit einem Normalinstrument — Tangentenbussole oder Voltameter — und setzen die genaue Kenntniss des Verhältnisses zweier sehr ungleichen Widerstände voraus. Ueberdies werden bei Benutzung des Voltameters die Drähte während einer beträchtlichen Dauer vom Strome durchlaufen, was Veranlassung zu