

Beachtenswerth ist besonders noch die wahrscheinliche Gültigkeit des Satzes für Eisenammoniakalaun und Chromalaun, obgleich *Az* für  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  noch nicht bestimmt ist, und man nur aus der analogen chemischen Constitution mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  vermuthen kann, dass das für dieses letzte Salz bestimmte Leitungsvermögen *Az* auch ihnen zukommt.

Breslau, Februar 1879.

---

### V. Ueber das electriche Leitungsvermögen der Zinkvitriollösung; von W. Beetz.

---

In seiner Inauguraldissertation<sup>1)</sup> „über einige galvanische Eigenschaften der wässerigen Metallsalzlösungen“ hat Hr. Dr. C. Freund in Breslau Untersuchungen veröffentlicht, welche er über das electriche Leitungsvermögen solcher Lösungen nach Paalzow's Methode ausgeführt hat. Er kommt dabei zu dem Ergebnisse, dass die von ihm für das Leitungsvermögen von Zinkvitriollösungen gefundenen Zahlen von denen, welche ich vor siebzehn Jahren bekannt gemacht habe<sup>2)</sup>, durchgehends um etwa 5 Proc. differiren. Den Grund dieser Differenz glaubt er in dem Umstande gefunden zu haben, dass ich bei meinem Verfahren mit dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit zugleich diejenige Grösse gemessen habe, welche ich den „Leitungswiderstand des Ueberganges“ genannt habe, so dass die von mir gefundenen Leitungsfähigkeiten zu klein werden mussten. Ich kann mich dieser Ansicht indess nicht anschliessen.

Ich hatte aus meinen Versuchen (p. 8) geschlossen, dass an der Grenze zwischen amalgamirten Zinkplatten und concentrirter Zinkvitriollösung ein Uebergangswiderstand im eigentlichen Sinne des Wortes nicht existire,

---

1) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

2) Pogg. Ann. CXVII. p. 1. 1862.

dass dagegen die Platten jede kleine Gasmenge, welche ihnen durch die Flüssigkeit zugeführt wird, condensiren, und dass diese condensirte Schicht einen Leitungswiderstand erzeuge, der sich zum übrigen Leitungswiderstande addire: den Leitungswiderstand des Ueberganges. Hr. Freund hat diese Ansicht bestätigt gefunden. Weiter habe ich gesagt, welche Mittel ich angewandt habe, um ein Eintreten von Luft in die Leitungsflüssigkeit zu vermeiden, und habe dann hinzugefügt: auf diese Weise konnte tagelang mit einer Combination experimentirt werden, ohne dass sich eine Veränderung an den Polplatten zeigte. Auch diese Vorsichtsmassregeln hat Hr. Freund nachgeahmt und so Resultate erhalten, welche mit den nach der Paalzow'schen Methode gefundenen gut übereinstimmen; aber er fügt eine zum günstigen Erfolge nothwendige Bedingung hinzu: die Messung muss unmittelbar nach der heiss erfolgten Füllung stattfinden, sonst condensirt sich diejenige Schicht (electrolytisch ausgeschiedener Gase), welche Hr. Beetz so treffend als Ursache eines „Leitungswiderstandes des Ueberganges“ bezeichnet hat.

Das ist nun ohne Frage richtig, wenn überhaupt solche Gase ausgeschieden werden. In diesem Falle sind aber auch die Electroden nicht mehr unpolarisirbar, und ist das ganze von mir angewandte Verfahren nicht mehr exact. Uebrigens würde die tagelange Dauer der Beobachtungen nur durch Eindringen von Luft bei mangelhaftem Verschlusse nachtheilig wirken können, während jede electrolytische Abscheidung lediglich von der Summe der Zeiten abhängt, während welcher der Strom geschlossen war. Bei einiger Uebung, und namentlich nachdem man durch Vorversuche einen ungefähren Begriff von den zu messenden Widerstandsgrössen bekommen hat, wird diese Summe äusserst gering ausfallen, was ich in meiner Arbeit auch ausdrücklich erwähnt habe. Ich habe während meiner Messung wiederholt das Leitersystem mit Ausschluss der Batterie durch das Galvanometer geschlossen und bei verdünnten Lösungen in der That Polarisationen gefunden, was ich

ebenfalls erwähnt habe. Wo aber solche Polarisationen nicht eingetreten sind, da konnte wohl auch kein Leitungswiderstand des Ueberganges entstehen.

Um mir Rechenschaft zu geben, ob und in welchem Sinne die tagelange Benutzung derselben Combination einen Einfluss auf die gemessene Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit gehabt hat, habe ich in meinem Arbeitsjournal die Reihenfolge betrachtet, in welcher die Messungen angestellt wurden. Da fand ich, dass die an einer bestimmten Lösung ausgeführten Beobachtungsreihen in einigen Fällen an einem, in den meisten an zwei, in einem Falle in drei und in einem in fünf Tagen vollendet worden sind. Ich habe daher diese Reihe, Nr. 22 meiner Tabellen, welche zugleich mehr einzelne Beobachtungen enthält, als irgend eine andere Reihe, ausgewählt und führe die einzelnen Messungen, die in den Tabellen nach der Temperatur geordnet sind, in der Reihenfolge an, in welcher sie angestellt wurden. Mit Hülfe der von mir gegebenen Tafel für die Leitungsfähigkeit bei  $20^{\circ}$  und des Correctionsfactors für den Zuwachs der Leitungsfähigkeit habe ich dann die zu erwartenden Leitungsfähigkeiten berechnet und in der letzten Spalte die Differenzen zwischen dem Ergebnisse des Versuchs und der Messung angegeben. Die Lösung enthält 50,85 g wasserfreies Salz auf 100 g Wasser.

Datum	$t$	$10^8 k$		$\Delta$	Datum	$t$	$10^8 k$		$\Delta$
		gef.	ber.				gef.	ber.	
24. März	13,4	303	295	+ 6	26. März	69,0	1014	1017	— 3
25. März	13,5	301	296	+ 5		73,3	1078	1073	— 5
	57,5	854	867	— 13	27. März	14,1	310	303	+ 7
	53,6	803	817	— 14		74,5	1088	1088	+ 3
	46,0	707	718	— 11		69,5	1024	1022	+ 2
	29,5	490	503	— 13		82,5	1179	1192	— 13
26. März	24,7	423	441	— 18		21,5	395	399	— 4
	33,2	527	551	— 24		20,0	380	380	—
	49,3	742	761	— 19		18,0	359	354	+ 5
	64,1	949	950	— 1	28. März	14,7	317	311	+ 6
	66,0	980	978	— 2					

In der That ist hier nichts von einer stetigen Abnahme der Leitungsfähigkeit zu finden. Die an den späteren Tagen gefundenen Zahlen stimmen sogar viel besser, als die vom ersten Tage, und es scheint, als ob die ältere Lösung das Salz vollkommener gelöst enthalte, als die frisch bereitete. Aber freilich ist die in dieser Versuchsreihe angewandte Lösung eine der concentrirtesten. Es ist keine Frage, dass die von Hrn. Freund hervorgehobene Bildung eines Leitungswiderstandes des Ueberganges für verdünnte Lösungen eine Quelle der Ungenauigkeit werden muss, was ich ja selbst sehr wohl bemerkt habe. Ich habe deshalb bei Berechnung meiner Resultate die Versuchsreihe 1 ganz ausser Acht gelassen und überhaupt mit sehr verdünnten Lösungen gar nicht gearbeitet. Dies thun zu können, ist ein entschiedener Vorzug der Paalzow'schen Methode.

Ich bemerke nebenher, dass sich in die von Hrn. Freund zum Vergleiche zwischen seinen und meinen Zahlen aufgestellten Tabellen ein Irrthum eingeschlichen hat, der die Abweichung zwischen beiden grösser erscheinen lässt, als sie wirklich ist. Ein Blick auf die mit fast gleichprocentigen Lösungen bei fast gleichen Temperaturen auf p. 12 unten und in Tabelle 4 Nr. 2 aufgeführten und doch sehr verschiedenen Zahlen lässt das sofort erkennen.

Es fragt sich nun, inwieweit die von mir gegebenen Zahlen nach dem Zweifel, den Hr. Freund gegen deren Genauigkeit erhoben hat, zuverlässig bleiben. Hr. Kohlrausch hat mich durch seine, kurz bevor Hr. Freund die Gefälligkeit hatte, mir seine Dissertation zu schicken, erschienene Arbeit<sup>1)</sup> der Mühe überhoben, weitere Vergleiche mit den von verschiedenen Physikern ausgeführten Widerstandsmessungen anzustellen, als ich schon bei einer frühern Gelegenheit<sup>2)</sup> veröffentlicht habe. Da Hr. Freund selbst eine Vergleichung mit Kohlrausch's Zahlen als eine Probe für die Brauchbarkeit der von ihm modificirten

---

1) Wied. Ann. VI. p. 1. 1879.

2) Pogg. Ann. CLIV. p. 450. 1875.

Paalzow'schen Methode und für die Richtigkeit seiner Resultate anwendet, so darf ich wohl dasselbe thun. Ich stelle die von Kohlrausch (p. 30 und 31) mitgetheilten Vergleichstabellen zwischen seinen Beobachtungen und den meinigen einerseits, denen von Paalzow andererseits zusammen und füge unter der Rubrik *A* die vorhandenen Abweichungen, unter  $\%$  die Abweichungen in Procenten der gefundenen Zahlen bei.

Salzgehalt in 100Th.d. Lösung	<i>t</i>	$10^8 k$		<i>A</i>	$\%$
		Bz.	K.		
5,05	20 <sup>o</sup>	172	189	—17	9,0
10,12	—	304	317	—13	5,1
15,17	—	400	409	— 9	2,2
23,22	—	465	474	— 9	1,9
27,57	—	451	460	— 9	1,9
		P.	K.		
7,72	23 <sup>o</sup>	282	280	+ 2	0,7
15,18	—	430	434	— 4	0,9
27,16	—	524	498	+26	5,2
28,01	—	514	491	+23	4,7

Auch hier zeigt sich, dass meine Methode nur für concentrirte Lösungen brauchbar ist, wie ich von Anfang an angegeben habe. Für solche Lösungen entsprechen die Abweichungen zwischen meinen und Kohlrausch's Zahlen, wie er selbst hinzufügt, höchstens 1<sup>o</sup> Temperaturdifferenz, wie ich denn in meiner Arbeit (p. 22) bemerkt habe, dass es sehr schwer ist, die Temperatur im ganzen Rohre absolut gleichförmig zu halten. Paalzow's Zahlen werden umgekehrt für grössere Concentration zu gross. Der Grund davon dürfte wohl auch nicht in der Methode, sondern in Nebenumständen zu suchen sein.

Ich glaube, nach dem Gesagten annehmen zu dürfen, dass die nach meiner Methode gewonnenen Zahlen innerhalb der Grenzen, welche ich ihnen selbst zugemuthet hatte, zuverlässig geblieben sind, auch gegenüber den durch spätere, vollkommenere Methoden gewonnenen Resultaten.

München, im Februar 1879.