

**2. Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit
von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure
mit der Temperatur bis über den kritischen Punkt.
Elektrolytische Leitung in Gasen und Dämpfen.
Absorptionsspectra von Lösungen mit Jodsalzen;
von August Hagenbach.¹⁾**

Einleitung.

Die Anschauungen über die Elektricitätsleitung in Gasen, die Entladungsvorgänge in verdünnten Gasen, Kathodenstrahlen etc., lauter Erscheinungen, wobei die Elektricität mit gewissen Einheitsmaassen transportirt wird, Vorgänge, die also der Elektrolyse in Lösungen gleich oder ähnlich sind, veranlassten mich zur folgenden Untersuchung. Der Beweis, dass sich Gase in Bezug auf Elektricitätsleitung überhaupt so verhalten können wie Flüssigkeiten, d. h. dass eine Elektrolyse im Sinne der Lösungen vorhanden ist, war noch nicht erbracht und ich stellte mir die Aufgabe, die elektrolytische Leitung in Gasen und Dämpfen nachzuweisen und durch quantitative Messungen zu bestätigen.

Für den Nachweis schienen mir aber nicht die verdünnten Gase, sondern gerade die comprimirtten günstiger zu sein. Um den continuirlichen Uebergang nachzuweisen, ging ich von flüssigen Lösungen aus und erwärmte dieselben über die kritische Temperatur, d. h. über diejenige Temperatur, unter welcher eine Flüssigkeit nicht mehr bestehen kann; alsdann wurde die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur verfolgt. Die quantitativen Bestimmungen gaben Veranlassung zu einer Anzahl weiterer Fragen über den kritischen Zustand.

Ueber diesen Gegenstand liegen bis jetzt kaum Messungen vor. Die negativen Temperaturcoefficienten in verschiedenen

¹⁾ Vgl. A. Hagenbach, Physik. Zeitschr. 1. p. 481. 1900.

Lösungsmitteln, in Aether, Alkohol, Glycerin etc. von Cattaneo¹⁾ beobachtet, sind nicht bis zum kritischen Punkt verfolgt worden. Der Versuch von Bartoli²⁾, die Leitfähigkeit von Methylalkohol und Schwefligsäureanhydrid über den absoluten Siedepunkt hinaus festzustellen, ist negativ ausgefallen. Die beiden genannten Substanzen wurden Nichtleiter im Gaszustand. Eine einzige Messung liegt von M. Maltby³⁾ vor mit einer ätherischen Salzsäurelösung, die gerade bis zum kritischen Punkt erwärmt wurde. Einzig von E. Franklin und Ch. A. Kraus⁴⁾ sind neulich Messungen angestellt worden über Lösungen von Salzen in Ammoniak, wobei die Leitfähigkeitscurven in einzelnen Fällen bis über den kritischen Punkt verfolgt wurden; doch legten die Verfasser das Hauptgewicht auf die negativen Temperaturcoefficienten; das Leitvermögen im Gaszustand wurde nicht weiter untersucht.

Wahl des Lösungsmittels und der Salze.

Als Lösungsmittel benutzte ich schweflige Säure SO_2 . Die Hauptvorteile davon liegen darin, dass sowohl die kritische Temperatur, als auch der kritische Druck nicht zu hoch liegen. Erstere liegt bei ca. 156°C . und letzterer beträgt rund 79 Atm. Ein weiterer Vorteil ist die Unlöslichkeit des Glases in SO_2 auch bei hohen Temperaturen. Auf die ionisierende Kraft dieses condensirten Gases hat Walden⁵⁾ aufmerksam gemacht.

Vorversuche mit ätherischen Lösungen ergaben zu hohe Widerstände. Wie sich herausstellte, spielte dabei die Leitfähigkeit des Glases eine zu grosse Rolle. Die kritische Temperatur liegt schon ungünstig hoch. An Wasser war für diese Untersuchung nicht zu denken.

Von den untersuchten Salzen erwiesen sich die Jodide im ganzen am löslichsten. Ich prüfte daraufhin NaJ, KJ,

1) C. Cattaneo, Beibl. 18. p. 219 u. 365. 1894; 20. p. 208. 1896; 22. p. 411. 1898.

2) A. Bartoli, Zeitschr. f. physik. Chem. 19. p. 192. 1896.

3) M. Maltby, Zeitschr. f. physik. Chem. 18. p. 133. 1895.

4) E. Franklin u. Ch. A. Kraus, Amer. chem. journ. 24. p. 83. 1900.

5) P. Walden, Chem. Ber. 32. p. 2852. 1899.

RbJ, AgJ, AuJ, CaJ_2 , CdJ_2 , PbJ_2 und Cu_2J_2 . Die Alkalibromide NaBr und KBr zeigten sich beide etwas löslich, besonders bei höheren Temperaturen, während die Chlorsalze NaCl, KCl und AgCl nur geringe Löslichkeit besitzen. Die Sulfate CuSO_4 , CdSO_4 und ThSO_4 sind schwer löslich.

Bei diesen orientirenden Versuchen wurden mehrere Beobachtungen gemacht, die für die Wahl der Salze, mit denen quantitative Messungen ausgeführt werden sollten, von Wert waren, zum Teil mögen dieselben auch einiges chemisches Interesse bieten. Die Jodide von Gold und Cadmium sind kaum löslich, doch scheinen sie im Laufe der Zeit Jod abzuscheiden, das sich in der schwefligen Säure löst. Darüber geben die spectroscopischen Messungen Aufschluss. Die Jodide der Alkalien sind alle rot gefärbt. Chlorsilber, das sich in der Luft im Licht sofort zersetzt, bleibt in flüssiger SO_2 vollkommen weiss. Das Gefäss hat tagelang in der Sonne gelegen und ist jetzt nach 5 Monaten dem Aussehen nach noch ganz unverändert. Kupfersulfat verliert beim Erhitzen die blaue Farbe und wird weiss. Beim Abkühlen bleibt es anfänglich weiss, aber in geraumer Zeit gewinnt es die blaue Färbung wieder. Vermutlich beruht die Aenderung auf Krystallwasserverlust. Aehnlich verhält sich Kupferchlorid, nur mit dem Unterschied, dass schon bei Zimmertemperatur das grüne Salz in das braune übergeht. SO_2 scheint ihm Wasser zu entziehen. Silbernitrat wird bei höheren Temperaturen erheblich gelöst, zersetzt sich aber dabei und scheidet einen braunen Niederschlag ab.

Für die endgültigen Messungen wählte ich Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium, die alle drei kein Krystallwasser enthalten und von denen wenigstens die beiden ersten ziemlich leicht löslich sind. Auch mit Natriumjodid habe ich Messungen angestellt, während Leitfähigkeitsbestimmungen im Dampf hauptsächlich mit Bromnatrium ausgeführt wurden.

Versuchsanordnung.

Das Experimentelle beruhte auf Widerstandsmessungen. Da die zu messenden elektrolytischen Widerstände zwischen selten grossen Grenzen variirten, und gerade die hohen Wider-

stände von besonderem Interesse waren, konnte nur in den wenigsten Fällen die Telephonmethode angewendet werden. Einerseits benutzte ich ein sehr empfindliches Galvanometer und maass mittels des Ausschlages, der durch eine bekannte elektromotorische Kraft erzielt wurde, die Stromstärke. Die für das Galvanometer passende elektromotorische Kraft erhielt ich durch Abzweigung. Andererseits maass ich mit einem Galvanometer, dessen Empfindlichkeit in weiten Grenzen verändert werden konnte, mit grossen elektromotorischen Kräften, um den Einwand, den man bei der eben genannten Methode gegen den störenden Einfluss der Polarisaton machen kann, zu entkräften.

Zu der ersten Methode, der telephonischen Widerstandsbestimmung, ist nichts weiter zu bemerken; sie wurde bei einzelnen Lösungen bei tiefen Temperaturen benutzt bis zu dem Moment, wo die Widerstände ca. 10000 Ω erreichten.

Bei der zweiten Methode diente mir ein empfindliches Du Bois-Rubens'sches Galvanometer als Messinstrument; die Empfindlichkeit variierte etwas bei den verschiedenen Aufstellungen und verschiedenen Quarzfäden zwischen 10^{-9} und 10^{-10} Amp. pro Scalenteil. Bei den Vorversuchen bediente ich mich ausschliesslich dieses Instrumentes. Die Messung geschah derart, dass ein eventuell auch drei Accumulatoren durch einen Rheostaten von 10000 Ω geschlossen wurden und nun durch Abzweigen die gewünschte Stromstärke erzielt wurde. Der Galvanometerwiderstand betrug 8000 Ω . Bei dieser Art der Schaltung ist der allfällige Fehler infolge der Polarisaton um so grösser, je kleiner der Abzweigwiderstand ist.

Dies veranlasste mich auch für die endgültigen Messungen fast ausschliesslich mit grossem Potential und weniger empfindlichem Galvanometer zu arbeiten. Die quantitativen Messungen sind mit einem Wiedemann'schen Galvanometer ausgeführt, bei dem durch verschiedene Schaltungen und Ausziehen der Rollen die Empfindlichkeit variiert werden konnte. Es kamen im ganzen fünf verschiedene Empfindlichkeiten in Anwendung, von denen die ersten zwei seltener benutzt wurden. Die Bestimmungen wurden mehrere Male durch die gewöhnliche Methode der Abzweigung ausgeführt. Es entsprach 1 Scalenteil bei der

Empfindlichkeit	I (eine Rolle herausgezogen)	. . .	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Amp.
„	II (eine Rolle halb herausgezogen)	. . .	$1,56 \cdot 10^{-5}$	„
„	III (eine Rolle ganz heran)	. . .	$1,30 \cdot 10^{-6}$	„
„	IV (vier Rollen hintereinander)	. . .	$3,50 \cdot 10^{-7}$	„
„	V (vier Rollen hintereinander mit Schutzring)	$1,89 \cdot 10^{-8}$	„

Uebrigens kann ich gleich beifügen, dass die beiden Methoden dieselben Resultate lieferten. Die Genauigkeit beider war weitaus genügend, denn wie sich herausstellte, können die Resultate aus anderen Gründen nur einen mässigen Genauigkeitsgrad beanspruchen.

Bei den Messungen mit hohen Spannungen benutzte ich als Stromquelle eine Accumulatorenatterie von 36 Elementen, von denen ich eine passende Zahl abzweigte. Die elektromotorische Kraft wurde mittels eines Siemens'schen Präcisions-Volt-Ampèremeters ermittelt und zwar zu Beginn der Messung, einige Male während derselben und zum Schluss. Grössere Schwankungen kamen nicht vor.

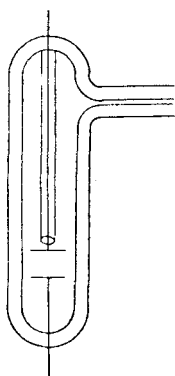


Fig. 1.

Eine gute Isolation aller Drähte ist bei Messungen hoher Widerstände absolut erforderlich. Die Leitungen wurden durch die Luft gespannt und überall nur an Siegelackstangen befestigt. Galvanometer, Stromschlüssel etc. wurde alles isolirt, sodass Nebenschlüsse unmöglich waren.

Die *Widerstandsgefässe* waren aus Glas von vorstehender Form (Fig. 1). Da dieselben erhebliche Drucke auszuhalten hatten, mussten sie aus dickwandigen Glasröhren geblasen und nach dem Einschmelzen der Elektroden sehr gut gekühlt werden. Die Elektroden bestanden entweder aus dünnem Platinblech oder aus in Spiralen aufgewickelten Platindrähten. Der Abstand der Elektrodenflächen variierte zwischen 1 und 10 mm, je nachdem wie es erforderlich schien. Die Oberflächen schwankten zwischen 2 und 30 mm². Das Volumen der Gefässe betrug zwischen 0,2 und 5 cm³. Die Gefässe, mit denen die grösseren Versuchsreihen angestellt wurden, enthielten ca. 1 g Flüssigkeit; da nun bei der kritischen Tem-

peratur die Dichte der SO_2 0,5 beträgt, so entspricht dies 2 cm^3 und dementsprechend war die Grösse der Gefässe, d. h. beim Füllen der Gefässe wurde dafür gesorgt, dass die Flüssigkeit ungefähr $\frac{1}{3}$ des Volumens ausmachte. Die Glasgefässe wurden stets aus *einer* Röhre angefertigt, und nicht eine andere Capillare seitlich angesetzt; sie erwiesen sich widerstandsfähiger.

Vor dem *Füllen eines Gefässes* wurde dasselbe getrocknet durch längeres Erhitzen auf etwa 150°C. , darauf wurde das Gewicht festgestellt, alsdann das Salz eingefüllt und wieder gewogen, wodurch man die Gewichtsmenge des Salzes kannte. Hernach wurde durch die Capillare eine feinere Capillare durchgeführt, welche letztere mit dem Apparat der schwefligen Säure in Verbindung war. Die schweflige Säure wurde durch Erwärmen von reinem Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt und durch Schwefelsäure getrocknet. Während das trockene Gas durch das Widerstandsgefäss durchströmte, wurde durch Abkühlen mit fester Kohlensäure und wenig Aether eine Condensation des Gases erzielt. Dadurch, dass beim Abkühlen immer ein starker Gasstrom eingeleitet wurde, von dem nicht alles verdichtet wurde, war es unmöglich, dass durch die Abkühlung Feuchtigkeit aus der Luft im Gefäss condensirt wurde und die flüssige schweflige Säure war trocken. Etwas schwieriger war es, die Luft vollständig zu vermeiden. Wenn es auch für die Widerstandsmessungen von untergeordneter Bedeutung war, ob das Gefäss etwas Luft enthielt, so schien es doch zweckmässig, dieselbe möglichst zu eliminiren; schon aus dem Grund, weil offenbar der kritische Druck durch die Gegenwart von Luft erhöht wird. Es war mir auffällig geworden im Laufe der Untersuchung, dass Gefässe, die viel Luft enthielten, nie oder höchst selten dem kritischen Drucke Stand hielten. Da ich aber keine Druckmessungen ausführte, kann ich dies Resultat, dass der kritische Druck wesentlich gesteigert wird, nur als Vermutung anführen.¹⁾ Nachdem reichlich die gewünschte Menge SO_2 condensirt war, wurde das Gefäss aus der Kältemischung herausgenommen

1) Vgl. die Arbeiten darüber von J. Hannay, Proc. Roy. Soc. **33**. p. 294. 1882; L. Caillietet u. H. Hautefeuille, Compt. rend. **92**. p. 901. 1881; Th. Andrews, Phil. Trans. **178 A**. p. 45. 1887.

und soweit erwärmt, bis durch ein lebhaftes Verdampfen an der Oberfläche ein Gasstrom alle Luft verdrängte. Nun wurde die Spitze der Capillaren in die Flamme eines Bunsenbrenners oder eines Gebläses gehalten und das Gefäß wieder abgekühlt. Sowie der Ueberdruck im Innern aufhörte, schmolz die Spitze zu. Durch diese und noch andere hier nicht weiter zu besprechende Methoden konnte der Inhalt ziemlich luftfrei erhalten werden. Beim Schütteln des Gefäßes konnte man nachher beurteilen, ob noch Luft darin geblieben war.

Bevor ich mit der Besprechung der Versuchsanordnung fortfahre, sei es mir gestattet, auf einige Punkte aufmerksam zu machen.

Caillietet und Colardeau¹⁾ beschreiben einen Versuch, wobei sie Jod in flüssiger Kohlensäure lösten und dieselbe über die kritische Temperatur erhitzten. Beim Verschwinden des Meniscus verteilte sich das Jod nicht, wie erwartet, durch das ganze Gefäß, sondern es blieb im unteren Teil des Gefäßes. Genau dieselbe Erscheinung zeigte sich bei den Salzlösungen in schwefliger Säure. Befand sich das Gefäß in senkrechter Stellung, die beiden Elektroden unten und fand die Erwärmung in einem Oelbad statt, in welchem ein Witt'scher Rührer für gleichmässige Temperatur sorgte, so ergab die Beobachtung, dass, wenn die Lösung gefärbt war, zwar schon vor Verschwinden des Meniscus auch der Dampf etwas gefärbt wurde, aber selbst nach dem Verschwinden des Meniscus im unteren Teile die Färbung viel intensiver blieb. Der entsprechende Unterschied im oberen und unteren Teile des Widerstandsgefäßes fiel mir zuerst bei der Leitfähigkeitsbestimmung auf. Ich ging von der Erwartung aus, dass oberhalb der kritischen Temperatur überall derselbe Widerstand sein werde und ich nahm an, das Galvanometer werde mir dieselbe Stromstärke anzeigen bei der kritischen Temperatur, gleichgültig, ob die Elektroden während der Erwärmung unten in der Lösung oder oben im Dampf sich befunden hätten. Folgende Zahlen sollen das gefundene demonstrieren. Die Galvanometerausschläge sind proportional der Leitfähigkeit. Die Temperatur liegt über der kritischen.

1) L. Caillietet u. E. Colardeau, *Compt. rend.* **108**, p. 1280. 1889.

Lösung von Jodnatrium.

	Ausschläge		Ausschläge	
1. Versuch	15	{ Elektroden oben während der Erwärmung	55	{ Elektroden unten während der Erwärmung
2. Versuch	10	do.	35	do.

Lösung von Bromnatrium.

12	Elektroden oben	126	Elektroden unten
----	-----------------	-----	------------------

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass nach Verschwinden des Meniscus unten eine bedeutend grössere Leitfähigkeit vorhanden war wie oben, entsprechend der Farbe. Während dieser Versuche war das Gefäss stets ohne Erschütterung geblieben.

Darauf untersuchte ich, wie sich der Widerstand änderte, wenn ich im Oelbad das Gefäss oberhalb der kritischen Temperatur langsam umlegte.

Lösung von Jodnatrium.

Kritische Temperatur = 158°. Beobachtungstemperatur = 161°.

Die Ausschläge wurden nacheinander, wenn:

Elektroden	
oben	unten
53	
	24
39	
	29
31	
	31

Von nun an constant.

Andere Gefässe zeigten denselben Verlauf. Die Unterschiede waren um so erheblicher, je stärker die Concentration. Einmaliges Umschütteln genügte, um Constanz im ganzen Gefäss hervorzubringen.

Damit schien mir zwar schon bewiesen, dass im kritischen Zustand die Verteilung der Materie eine vollkommen gleichmässige sein kann. Um die folgende Erklärung für diese Erscheinung zu stützen, machte ich noch weitere Versuche.

Eine Lösung von Bromnatrium wurde bis zur kritischen Temperatur $156,5^{\circ}\text{C}$. erwärmt. Die Elektroden waren im Dampf. Die Temperatur wurde zwei Stunden auf 158° möglichst constant gehalten. Von Zeit zu Zeit wurden folgende Ausschläge am Galvanometer abgelesen.

Ausschläge	Temp.	Ausschläge	Temp.
10	156,5	122	157,4
12	157	124	157,2
19	158	126	157,2
30	159	127	157
40	159,5	126	158
60	158	Nun wurde das Gefäß umgeschüttelt	
80	158		
100	158		
120	157,5	129	156,5

Ganz entsprechend fiel die Beobachtung aus, wenn die Elektroden in der Flüssigkeit erwärmt wurden, nur mit dem Unterschiede, dass jetzt trotz constanter Temperatur die Ausschläge abnahmen, also der Widerstand wuchs. Aus einer mehrere Stunden dauernden Beobachtungsreihe gebe ich nur einige Werte.

Ausschläge:	
200	156,5
177	157,6
134	158
130	158
Umgeschüttelt:	
131	157

Es geht aus diesen Versuchsreihen hervor, dass auch ohne Umschütteln die Concentration im ganzen Gefäß allmählich dieselbe wird. Bei schiefer Haltung der Gefäße findet der Ausgleich rascher statt wie bei senkrechter Stellung. Immerhin sind Stunden dazu erforderlich.

Die Erklärung, dass also selbst beim Verschwinden des Meniscus Konzentrationsunterschiede vorhanden sind, scheint mir auf folgendem zu beruhen. Der vollkommene Gleichgewichtszustand ist erst erreicht, wenn im ganzen Gefäß dieselbe Concentration herrscht. Wird aber das Gefäß während

der Erwärmung nicht geschüttelt, so tritt in der oberen Schicht der Lösung, da ja die Verdampfung nur an der Oberfläche geschieht, je nachdem relativ mehr Lösungsmittel oder mehr gelöste Substanz verdampft, eine Concentrirung oder eine Verdünnung ein.

Dieser Concentrationsunterschied wird in der Flüssigkeit nur durch Diffusions- eventuell auch durch Convectionsströme ausgeglichen. Wenn nun unterhalb des absoluten Siedepunktes die procentische Gewichtskonzentration im Dampf geringer ist wie in der Flüssigkeit, so muss beim Uebergang in den kritischen Zustand ein Moment eintreten, in dem verhältnissmässig mehr Salz in Dampf übergehen muss als Lösungsmittel. Nach meinen Leitfähigkeitsbestimmungen im gesättigten Dampf glaube ich schliessen zu dürfen, dass dieser Moment erst unmittelbar vor der kritischen Temperatur eintritt. Die Verdampfung geht aber nur an der Oberfläche vor sich, der Concentrationsausgleich nur durch die langsame Diffusion und so kommt es, dass der Ausgleich der Concentration in der Lösung nicht folgt und beim Verschwinden des Meniscus das Salz nicht gleichmässig verteilt ist. Von diesem Moment an existirt aber nur noch die Diffusion, denn die concentrirtere, somit die schwerere Substanz ist unten. Diese Erscheinung wird dann sehr stark bemerkbar sein, wenn der Meniscus stark ansteigt, denn dadurch wird das Dampfvolumen stark verringert und die Dichte des Dampfes durch Compression gesteigert; es findet kaum noch Verdampfung statt, eventuell sogar noch Condensation an der Oberfläche; alsdann ist ein vollkommener Concentrationsausgleich bei dem Verschwinden des Meniscus kaum denkbar. Bei unendlich langsamer regelmässiger Erwärmung allerdings müsste beim Verschwinden des Meniscus Gleichheit im ganzen Volumen herrschen. In Gefässen, in denen der Meniscus oben verschwindet, ist es nach meinen Experimenten unmöglich zu erreichen. Es ist mir einmal gelungen, für die letzten drei Grade Erwärmung unterhalb der kritischen Temperatur drei Stunden ziemlich gleichmässig zu verwenden, trotzdem war nach Verschwinden des Meniscus noch Ungleichheit. Verschwand der Meniscus weit unten, so war der Unterschied gering. Jedenfalls darf man nicht aus der Erscheinung schliessen wollen, dass oberhalb der kritischen

Temperatur dennoch zwei Phasen, eine flüssige und eine gasförmige, existieren, sondern man muss für Gemische oder Lösungen die kritische Temperatur nur so definieren, dass es die niedrigste Temperatur ist, bei der im ganzen Gefäss Gleichheit bestehen kann. Der Diffusionsvorgang ist dermaassen langsam, dass er eher mit der Diffusion von Flüssigkeiten wie mit der von Gasen zu vergleichen ist. Der Gleichgewichtszustand wird demnach nur sehr langsam erreicht. Bei einer einheitlichen reinen Substanz genügt die gewöhnliche Definition der kritischen Temperatur. Demnach wird es auch unmöglich sein, mit dem Differentialdensitometer von Nadejdine¹⁾ die kritische Temperatur von Gemischen oder Lösungen festzustellen.

**Nachweis der elektrolytischen Leitung durch Polarisaton.
Leitung in gesättigtem und überhitztem Dampf.**

Aus den beschriebenen Versuchen ersieht man, dass auch oberhalb der kritischen Temperatur eine Leitfähigkeit existirt. Es erübrigt noch, nachzuweisen, dass die Leitung eine elektrolytische ist, die also auf dem Transport von Ionen beruht. Der Beweis dafür ist erbracht durch den Nachweis der Polarisaton. Dieselbe kann ohne Schwierigkeit mit empfindlichem Galvanometer nachgewiesen werden; darüber ist schon früher berichtet.²⁾

Ebenso habe ich daselbst gezeigt, dass auch im gesättigten Dampf unterhalb der kritischen Temperatur ein Leitvermögen existirt. Dazu wurden die Elektroden bis zu den Flächen mit Schmelzglas überzogen, damit sie nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kamen und das Gefäss so gestellt, dass sich dieselben im Dampf befanden. Bis wenige Grade unterhalb der kritischen Temperatur war der Widerstand unmessbar gross und nahm dann sehr rasch ab bis zu derselben. Ein Umschütteln der Gefässe machte die Messung unmöglich, weil sich Flüssigkeitsbrücken an der Glaswand bildeten. Zahlen darüber finden sich in der genannten Publication.

Da nun nicht anzunehmen ist, dass erst bei einer ganz bestimmten Temperatur Ionen in Dampf übergehen, so muss

1) A. Nadejdine, Beibl. 9. p. 721. 1885.

2) A. Hagenbach, l. c.

man den Schluss ziehen, dass bei jeder Temperatur und bei jedem Elektrolyt im darüber liegenden Dampf Ionen, also auch elektrolytische Leitung, vorhanden sein müssen. Entsprechend der raschen Abnahme des Leitvermögens mit sinkender Temperatur wird dieselbe bei niederem Dampfdruck nicht nachzuweisen sein.

Ebenso leitete eine *überhitzte* Dampflösung. Das Volumen einer Lösung von Bleijodid wurde so gewählt, dass schon unterhalb des kritischen Punktes alles verdampft war. Zwischen nahe stehenden Elektroden wurde der Widerstand $3,1 \cdot 10^7 \Omega$ festgestellt.

Versuchsanordnung für die Messungen.

Bei der definitiven Anordnung der Versuche waren verschiedene Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Vor allem musste dafür gesorgt werden, dass das Widerstandsgefäss während der Messung beobachtet werden konnte, um den Stand, das Verschwinden des Meniscus, die Farbe der Lösung etc. jederzeit zu kennen, ferner aber musste das Gefäss in eine Schutzhülle gebracht werden, da es häufig vorkam, dass die Glasgefässe dem Drucke nicht Stand hielten. Auch war es absolut erforderlich, während der Galvanometerablesung das Gefäss umlegen bez. schütteln zu können. Eine gleichmässige Temperatur konnte nur durch ein grosses Oel- oder Paraffinbad hergestellt werden. Die Explosionen der Gefässe in den Bädern waren aber dermaassen zerstörend, dass ich mich genötigt sah, die Gefässe zuerst im Luftbade zu prüfen.

Dazu wurde ein cylinderförmiges Gefäss aus Eisenblech von 20 cm Höhe und 10 cm Durchmesser benutzt, mit zwei Längsausschnitten einander gegenüber von der Grösse 1,5.5 cm. Das Widerstandsgefäss wurde in den Eisencylinder gerade in die Höhe der Ausschnitte gehängt und oben das Ganze mit Asbest und Watte verschlossen. Um das Eisennetz wurde noch ein Drahtnetz darum gebunden, um das Herausfliegen grösserer Splitter durch die Ausschnitte zu verhindern. Durch den vorderen Ausschnitt konnte man die Lösung stets beobachten während der Erwärmung, was mit einem Fernrohr in

etwa 4 m Abstand geschah; die Beleuchtung lieferte eine Gaslampe mit Condensator, die auf der Rückseite placirt war.

Hatte das Gefäß das erste Erhitzen über die kritische Temperatur ausgehalten, so konnte man dasselbe zum Messen verwenden. Dazu wurde es in einem kleinen Rahmen R (vgl. Fig. 2) aus Ebonit in zwei Klemmschrauben K_1 und K_2 befestigt. Die Zuleitungen wurden einerseits durch einen ziemlich dicken, durch eine Glasröhre gesteckten Draht geführt,

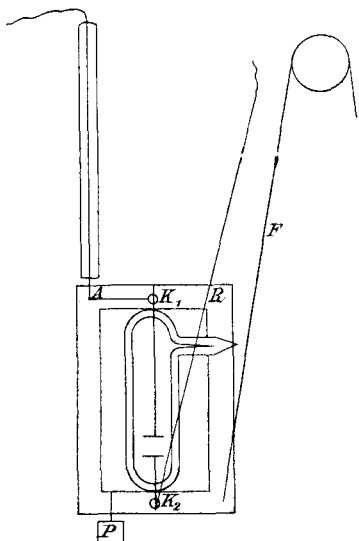


Fig. 2.

der zugleich den Rahmen in A trug, von wo aus ein dünner Platindraht nach K_1 führte; andererseits war direct mit der Klemme K_2 ein dünner Kupferdraht verbunden, der oben durch einen federnden dickeren Draht stets angespannt wurde. Am rechten unteren Ende des Rahmens war ein Faden F festgebunden, der über passende Rollen bis zum Beobachter führte und gestattete, den ganzen Rahmen samt dem Widerstandsgefäß nach oben umzuklappen, drehbar um den Punkt A . Ein kleines Bleigewicht P genügte, den Rahmen wieder in die alte Stelle zurückzuführen, wenn der Faden losgelassen wurde. In

den Eisencylinder kam ein Becherglas, das gerade hineinpasste und durch den überstehenden Rand getragen wurde. Der Rahmen wurde wieder in die Mitte des Becherglases eingesenkt, dass man die Lösung stets mit dem Fernrohr beobachten konnte. Das Becherglas wurde bis oben mit Oel gefüllt, was übrigens die Beobachtung mit Fernrohr nicht hinderte; ein Bunsenbrenner sorgte für die Erwärmung. Der eine Draht führte zum Galvanometer, der andere zu einem Stromschlüssel beim Beobachter. Ein in ganze Grade geteiltes Thermometer wurde in das Oelbad eingesenkt bis zur Höhe der Elektroden. Die Temperaturablesung wurde auch mittels des Fern-

rohres ausgeführt; da die Vergrösserung über 30fach war, konnten die Zehntel Grade bequem geschätzt werden.

Ein zweites Fernrohr mit Scala gestattete die Galvanometerablenkungen zu bestimmen. Vor jeder Messung wurde der Rahmen intensiv bewegt, wodurch nicht nur die Lösung gehörig umgeschüttelt wurde, sondern auch zugleich das Oelbad, sodass keine Temperaturunterschiede vorhanden sein konnten. War es nötig — wie z. B. bei Messungen im Dampf —, dass das Gefäss ruhig stehen blieb, so sorgte ein Witt'scher Rührer, durch eine kleine Wasserturbine getrieben, für Constanz der Temperatur im Oelbade. Auch der Bunsenbrenner wurde vom Platze des Beobachters aus regulirt. Bei den dickwandigen Glasgefässen war ein Nachhinken der Temperatur im Innern der Gefässe wohl nicht ganz zu eliminiren, aber jedenfalls wurde dadurch der Gang der Leitfähigkeitsänderung nicht beeinflusst. Oefters wurde auch so gemessen, dass der Brenner auf eine bestimmte Grösse gestellt und dann abgewartet wurde, bis die Temperatur im Oelbade längere Zeit constant war. Sollten aber viele Punkte der Curve bestimmt werden, so war diese Methode zeitraubend und bot doch keine Vorteile, weil die lange Zeit die eintretenden Zersetzungen begünstigte. Auch während der Abkühlung wurden Messungsreihen angestellt, jedoch war bei den hohen Temperaturen ein Reguliren wesentlich schwieriger wie bei der Erwärmung. Die Dauer einer Beobachtungsreihe war 1—4 Stunden.

Fehlerquellen.

Bei Messungen sehr hoher Widerstände muss man sich überzeugen, inwieweit der zu messende Widerstand der betreffenden Substanz zukommt, und wie viel sich die Träger desselben an der Leitung beteiligen; deshalb bestimmte ich auch die Leitfähigkeit der Glasgefässe. Bei Vorversuchen, die ich mit Salzlösungen in Aether anstellte, kam ich zur Ueberzeugung, dass die Widerstände der Lösungen gar nicht bestimmbar waren, weil die Glasgefässe bei den höheren Temperaturen zum grössten Teil die Leitung besorgten. Davon überzeugte ich mich, indem ich ein leeres Glasgefäss mit eingeschmolzenen Elektroden im Paraffinbad erhitzte. Das in den Stromkreis

eingeschaltete Galvanometer gab für 1 Scalenteil $8,5 \cdot 10^{-9}$ Amp. Beim Erwärmen von $20-170^{\circ}$ stieg der Galvanometerausschlag von 1 auf 5 Scalenteile, von da an wuchs die Leitfähigkeit rasch mit steigender Temperatur wie nachstehende Daten be- weisen.

Ausschlag	Temp.
1	20°
5	170
20	200
65	220
240	235
600	265

Bis zu 170° C. ist also die Leitfähigkeit des Glases gering, nachher steigt sie rasch an; dies steht in voller Ueberein- stimmung mit anderweitigen Bestimmungen.¹⁾ Bei ätherischen Lösungen, wo eine Erwärmung bis 210° nötig ist, fällt die Glasleitung sehr in Betracht.²⁾ Bei den schwefligsauren Lösungen liegt die kritische Temperatur dafür wesentlich günstiger; es war zu erwarten, dass der Einfluss unmerklich war. Eine weitere Bestimmung ergab für eines der benutzten Gefässe bei 165° C. im Oelbad 1,5 Scalenteil, wo 1 Scalenteil gleich $4,6 \cdot 10^{-9}$ Amp entsprach. Dies gab mir die Erlaubnis, die Leitung des Glases unberücksichtigt zu lassen. Durch die grosse Entfernung der Einschmelzstellen der Elektroden war der Einfluss so klein wie möglich gemacht.

Eine weitere Fehlerquelle lag noch in der Temperatur- bestimmung. Die abgelesenen Temperaturen bedürfen nämlich einer Correction infolge des herausragenden Fadens, die nicht unbedeutend ist. Ich habe das benutzte Thermometer nachher auf den Siedepunkt geprüft und mit einem Normalthermometer verglichen. Abweichungen über $0,1^{\circ}$ C. waren nicht vorhanden. Entsprechend der Anordnung war das Thermometer immer ziemlich gleich weit in das Oelbad eingetaucht, sodass für alle Tabellen dieselben Correcturen gelten. Aus dem Vergleich

1) Vgl. W. Beetz, Pogg. Ann., Jubelband 1878, p. 23; A. Winkel- mann, Handbuch III, 1 p. 322. 1893.

2) Bei den Messungen von M. Maltby, Zeitschr. f. physik. Chem. 18. p. 133. 1895 nicht berücksichtigt.

mit dem Normalthermometer ergaben sich folgende Differenzen Δ , die zu den abgelesenen Temperaturen zu addiren sind.

Temp.	Δ (Correctur wegen herausragendem Faden)	Temp.	Δ (Correctur wegen herausragendem Faden)
30	0,0	100	0,86
40	0,1	110	0,97
50	0,21	120	1,04
60	0,32	130	1,16
70	0,44	140	1,28
80	0,56	150	1,40
90	0,68	160	1,52

In den Tabellen ist die Correctur nicht angebracht, da der Gang nicht geändert wird.

Auch die eventuelle Löslichkeit des Glases bedurfte einer Untersuchung. Dass dieselbe nicht erheblich sein konnte, erkannte man schon daran, dass die Gefässe auch nach oftmaligem Gebrauch noch vollkommen durchsichtig blieben und die Oberfläche nicht im geringsten angegriffen wurde. Ein Gefäss mit reiner trockener SO_2 auf dieselbe Weise zubereitet, wie sie bei den Experimenten benutzt wurde, zeigte einen sehr grossen Widerstand, der bei hohen Temperaturen ungefähr dem Widerstand des Glases entsprach, somit konnte die Löslichkeit, wenn sie überhaupt vorhanden war, nur sehr gering sein und durfte vernachlässigt werden. Die geringe vorhandene Leitfähigkeit schien mir viel eher noch auf Spuren von Wasser zurückzuführen zu sein. Ich trocknete deshalb in einem Falle die SO_2 ungenügend beim Einleiten. Man bemerkte in dem condensirten Gase eine Trübung bei tiefer Temperatur, die bei Zimmertemperatur allmählich verschwand. Der Widerstand betrug ca. $2 \cdot 10^{-7} \Omega$, mit steigender Temperatur nahm er ab. Das Leitvermögen des Wassers in SO_2 ist also sehr gering und beträgt demnach weniger wie 1 Promille der zu messenden Widerstände. Immerhin wäre möglich, dass bei Gegenwart eines Salzes das Wasser eine erheblichere Rolle spielte. Inwieweit absolut reine trockene schweflige Säure überhaupt noch zu den Leitern gehört, habe ich nicht eingehender untersucht.

Berechnung des Zahlenmaterials.

Die Messung lieferte eine Stromstärke i und eine elektromotorische Kraft e , somit auch den Gesamtwiderstand des Stromkreises. Da nun gegen den unbekannten und den Galvanometerwiderstand w_g die Drahtleitungen und der innere Widerstand der Batterie sehr klein waren, so erhielt man den unbekannten Widerstand w

$$w = \frac{e}{i} - w_g.$$

Die Widerstände w beziehen sich also auf die zwischen den Elektroden befindliche Flüssigkeitsmenge. Bliebe diese Menge constant, so würden die für die verschiedenen Temperaturen gefundenen Zahlen direct die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur ergeben. Bei der Erwärmung wird sich aber aus zwei Gründen die Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden ändern, einmal infolge der Ausdehnung des Glases und des Platins und dann wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit. Der erste Einfluss ist minimal, die Aenderung des Elektrodenabstandes für 150° betrug weniger wie 1 Promille. Dagegen ist die Ausdehnung der Flüssigkeit von merklichem Einfluss, besonders unmittelbar vor der kritischen Temperatur. Um nun die Widerstände anzugeben unabhängig von der Ausdehnung, so muss man dieselben immer auf dieselbe Gewichtsmenge Flüssigkeit und nicht auf denselben Elektrodenabstand bez. dasselbe Volumen berechnen.

Multipliciren wir die Widerstände mit den Dichten der Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur, so erhalten wir Zahlen, die unabhängig sind von der Ausdehnung. Um ferner noch die mit verschiedenen Gefässen angestellten Resultate vergleichen zu können, wurde die Widerstandscapacität der Gefässe ermittelt und somit alle Zahlen auf dasselbe Maass gebracht.

So einfach und plausibel diese Umrechnung erscheint, so ist sie doch nicht genau durchzuführen, zumal sich noch folgende Bedenken dagegen erheben lassen. Für die Berechnung wäre erforderlich das specifische Gewicht der Lösungen für jede Temperatur zu kennen, d. h. man müsste die Zustandsgleichung, die Abhängigkeit von Volumen und Temperatur er-

mittelt haben. Die Änderung der Dichte mit der Temperatur für reine schweflige Säure ist von Cailletet und Mathias¹⁾ experimentell bestimmt, für die angewandten Lösungen aber ist sie nicht bekannt. Wenn man nun auch annehmen kann, dass die Dichten durch die geringen Salzmengen bei den tiefen Temperaturen nicht wesentlich geändert werden, so wird doch jedenfalls die Ausdehnung eine andere sein, denn die kritische Temperatur der Lösungen ist nicht diejenige des reinen Lösungsmittels, sondern sie liegt stets höher. Die Ausdehnung ist aber keine lineare Function der Temperatur, sondern eine beschleunigte nach der kritischen Temperatur hin. Die grösste Ausdehnung liegt auch bei den Lösungen immer unmittelbar vor dem absoluten Siedepunkt, deshalb ist es unmöglich, einfach die Dichten des reinen Lösungsmittels für die betreffenden Temperaturen einzusetzen. Ich habe mir bei den Berechnungen dadurch geholfen, dass ich annahm, die Ausdehnung sei in allen Fällen dieselbe und ebenso die Dichten bei den kritischen Temperaturen; ich legte also die Curve, welche die Dichte der SO_2 als Function der Temperatur darstellt, so unter die Widerstandscurve, dass die kritischen Temperaturen zusammenfielen und fand dann durch Combination beider die gewünschte Curve für *W d.* So schien mir der Fehler möglichst klein zu sein. Die Änderung des specifischen Gewichtes durch die Salze wurde nicht berücksichtigt.

Eine weitere Ueberlegung führt noch zu einem anderen Einwand. Bei der Versuchsanordnung befand sich im Widerstandsgefäss stets eine gewisse Menge Flüssigkeit und Dampf. Die Menge des Dampfes bei irgend einer Temperatur hing ab von dem Volumen des Gefässes, bez. von der zu Anfang gewählten Flüssigkeitsmenge. Machen wir für einen Moment die Annahme, beim Verdampfen würde nur Lösungsmittel in Dampfform übergehen, dann würde beim Erwärmen des Gefässes die Concentration der Flüssigkeit zunehmen, wenn wenig Flüssigkeit im Verhältniss des Gesamtvolumens vorhanden ist und der Meniscus trotz der Ausdehnung sinkt, oder aber die Concentration würde abnehmen, wenn viel Flüssigkeit eingefüllt ist und der Meniscus bei der Erwärmung steigt. In

1) L. Cailletet u. E. Mathias, *Compt. rend.* **104.** p. 1563. 1887.

diesem zweiten Falle würde sich die Gewichtconcentration der Flüssigkeit um wenig ändern, weil wenige Molecüle verdampfen. Gehen wir nun von dieser Annahme zur entgegengesetzten über und denken wir, bei der Verdampfung gehe immer die richtige Concentration auch in Dampf über, d. h. in jedem Moment sei die Concentration in Gewichtsprocenten in Dampf und Flüssigkeit dieselbe, dann wird die Concentration der flüssigen Lösung unabhängig sein von der Quantität der Flüssigkeit überhaupt. Nur für diesen Fall würden die Werte Wd , Widerstand \times Dichte, Zahlen sein, die unabhängig wären von der Ausdehnung; sie bezögen sich auf dieselbe Anzahl der Molecüle zwischen den Elektroden.

Dieser Fall tritt aber in der Natur nicht ein, sondern wir werden ein complicirtes unbekanntes Gesetz haben, nach dem sich die gelöste Substanz auf Dampf und Flüssigkeit verteilt. Die Wirklichkeit wird stets zwischen den beiden Annahmen liegen. Bei den niederen Temperaturen werden wir angenähert die erste Annahme machen können, wir werden also eine Concentrirung oder eine Verdünnung in der Flüssigkeit haben, je nachdem der Meniscus steigt oder fällt. Bei höheren Temperaturen wird die Löslichkeit im Dampf sich relativ steigern und beim kritischen Punkt ist die Verteilung im ganzen Gefäss dieselbe. Demnach werden während der Erwärmung in der Lösung Konzentrationsunterschiede eintreten, die sich nicht berechnen lassen; man bedenke auch noch, dass sich das Dampfvolumen bei steigendem Meniscus verkleinert, bei sinkendem vergrößert. Diese Ueberlegung zeigt, dass durch die unbekannte Löslichkeit der Salze im Dampfe die Zahlen etwas beeinträchtigt sein werden. Der genannte Einfluss ist am kleinsten, wenn das Dampfvolumen möglichst klein gewählt wird. Bei zugeschmolzenen Gefässen ist das kleinste Dampfvolumen dadurch charakterisirt, dass der Meniscus beim kritischen Punkt gerade oben im Gefäss verschwindet. Dadurch, dass die passende Menge SO_2 eingefüllt wurde, wurde es erreicht, dass der Meniscus stets sehr hoch, wenige Millimeter unter dem oberen Ende verschwand. Gefässe, in welchen der Meniscus mit steigender Temperatur sank, wurden zu messenden Zwecken nicht verwendet.

Hier möchte ich noch beifügen, dass das Experiment wohl

auch in dieser Hinsicht einwandsfrei angestellt werden kann; man muss nur dafür sorgen, dass in jedem Moment der Messung das Dampfvolumen Null ist. Dies schien mir möglich zu sein mit dem Cailletet'schen Gasverdichtungsapparat, mit dem man immer so weit comprimirt, dass das verdichtete Gas oben anstiesse. Wenn die Elektroden passend eingeschmolzen wären, so liesse sich die Messung wohl ausführen. Da sich aber bei meinen Messungen herausstellte, dass ein Umschütteln und Umkippen des Widerstandsgefässes erforderlich ist, so ging ich einstweilen nicht zu der immerhin etwas complicirten Anordnung über.

Ein fernerer Umstand, der für die absoluten Werte noch von bedenklicherem Einfluss ist, besteht in der teilweisen Zersetzung einzelner Elektrolyte bei den hohen Temperaturen. Dieselbe giebt sich daran zu erkennen, dass beim Erwärmen und Abkühlen nicht dieselben Werte erhalten werden und dass man nicht auf den Anfangswiderstand zurückkommt. Inwieweit diese Zersetzungen bleibend sind oder allmählich bei den tiefen Temperaturen wieder zurückgehen, ist schwer zu entscheiden und bedürfte weitgehender Messungen. Bei den gefärbten Lösungen erkennt man die Zersetzung auch an der Farbenänderung, worüber weiter unten noch berichtet ist. Immerhin scheinen die Änderungen meistens nicht so gross zu sein, dass sie den richtigen Verlauf durch die Temperaturänderung verdecken und ich möchte überhaupt mehr auf den Gang der Curven wie auf die absoluten Zahlen Wert legen.

Von den Lösungen wurden vier genauer durchgemessen, nämlich Jodnatrium, Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium. Da die Umrechnung auf die gleiche Anzahl Moleküle gewisser Annahmen nicht ganz entbehrt, so will ich nicht unterlassen, auch einige Originalzahlen wiederzugeben. Die Werte beziehen sich auf die erste Beobachtungsreihe mit Ausnahme von Jodkalium, wo die erste Beobachtungsreihe durch ein Missgeschick unterbrochen wurde. Die Zahlen finden sich in Tab. I bis IV.

Ausserdem habe ich alle Messungen graphisch aufgetragen, d. h. die Logarithmen der Widerstände als Function der Temperatur und eine Curve so durchgelegt, dass sie sich den Punkten möglichst anschliesst. Durch graphische Interpolation habe ich dann die Logarithmen der Widerstände von 100°

bis zur kritischen Temperatur von 5 zu 5° C. abgelesen, dazu dann den entsprechenden Logarithmus der Dichte, auch graphisch interpolirt, addirt. Die weiteren Tabellen V bis VIII geben dann die Werte für $K = C/Wd$ und $\log K$, wo C die Widerstandscapacität, W den Widerstand und d das specifische Gewicht darstellen.

Für die graphische Darstellung wurde der Logarithmus genommen, weil die Function selbst zu beschleunigt wächst und in zu grossen Grenzen variirt.

Tabelle I.

Jodnatrium in schwefliger Säure.

Concentration 1,6 Proc. nach Gewicht. Die Lösung zeigt eine rote Färbung, die mit zunehmender Temperatur zunimmt. Bei ca. 30° C. ist die Lösung gesättigt. Die Widerstandsmessungen wurden zum Teil mit Telephon, zum Teil mit Gleichstrom und Wiedemann'schem Galvanometer mit verschiedenen Spannungen, 1,15, 60 und 74 Volt, ausgeführt. Von den beiden Versuchsreihen zeigt die zweite überall etwas höhere Werte. Dies sowohl, wie die zunehmende Intensität der Farbe weisen auf eine Zersetzung hin.

Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand
17	225	144	117 000
35	233	146	156 000
71	325	147	168 000
80	500	148	345 000
93	880	148,2	367 000
101	1 500	149	398 000
111	3 400	150	407 000
119	8 430	151	454 000
121	10 700	152	462 000
123	13 600	153	599 000
131	35 700	155	790 000
132,5	39 100	156	876 000
134	45 000	157	1 270 000
136	54 700	158	1 540 000
140	82 100	159 K. T.	5 690 000
142	99 600	160	6 330 000
		161	6 690 000

Die Widerstandscapacität $C = 1,57$.

Tabelle II.

Jodkalium in schwefliger Säure.

Concentration 1,4 Proc. nach Gewicht. Die rote Farbe der Lösung wird beim Erwärmen dunkler. Bei Zimmertemperatur ist alles gelöst. Nach oftmaligem Erwärmen scheiden sich bei Zimmertemperatur wenige feine Nadeln aus. Die Messungen sind alle mit Gleichstrom gemacht; die elektromotorischen Kräfte waren 1,00, 37,6 und 74,5 Volt. Auch hier zeigen die späteren Versuchsreihen höhere Werte. Unregelmässigkeiten treten bei 140—150° C. ein.

Temperatur	Widerstand 10 ² Ω	Temperatur	Widerstand 10 ² Ω
18	321	149	14 200
58	181	150	15 200
87	151	151	17 700
95	219	152	19 300
100	482	153	23 100
104	689	154	24 500
120	1 930	154,5	26 600
124	3 210	155	32 700
130	4 820	156 K. T.	142 000
131	6 710	157	158 000
133	7 330	158	164 000
143	8 260	159	178 000
145	8 950		
146	12 200		
147	13 300		

Die Widerstandscapacität $C = 5,93$.

Die Zahlen zeigen ein Minimum des Widerstandes bei ungefähr 90° C. Bei allen 4 Versuchsreihen liegt es an derselben Stelle im Mittel bei 87°.

Tabelle III.

Bromkalium in schwefliger Säure.

Concentration 1,2 Proc. Die Abkühlungscurve ist der Erwärmungscurve fast genau parallel. Die Zersetzung ist hier sehr gering, aber doch bemerkbar, indem der Anfangswiderstand nicht wieder erreicht wird. Die Lösung ist anfangs fast farblos, wird beim Erhitzen hellgelb gefärbt, was nach der Abkühlung nicht mehr ganz verschwindet. Die elektromotorischen Kräfte, mit denen gemessen wurde, betrugen 1,12 und 76,5 Volt.

Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand
20	1 490	131	133 000
40	2 460	135	160 000
48	3 700	143	420 000
57	5 250	145	430 000
62	6 150	148	620 000
83	16 200	151	906 000
98	28 700	152	1 110 000
100	33 100	153	1 400 000
104	40 600	155	2 880 000
122	91 400	156 K. T.	4 370 000
		157,5	4 650 000

Die Widerstandscapacität $C = 1,20$.

Tabelle IV.

Chlorkalium in schwefliger Säure.

Concentration 0,47 Proc. Die Löslichkeit ist eine sehr geringe und ein Teil des Salzes ist nicht gelöst. Der Widerstand entspricht immer einer gesättigten Lösung. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Temperatur wenig zu. Gemessen wurde mit 30 und 76,5 Volt.

Temperatur	Widerstand $10^2 \Omega$	Temperatur	Widerstand $10^2 \Omega$
18	288	133	3 680
40	434	139	5 210
50	592	146	7 850
77	930	148	10 700
91	1 160	152	16 800
107	1 480	153,5	27 000
116	2 280	154,5	39 700
124	2 800	155	182 000
129	3 460	155,5 K. T.	310 000

Die Widerstandscapacität $C = 1,50$.

Vor der Besprechung will ich gleich die weiteren Tabellen folgen lassen, die, wie oben angegeben, berechnet sind.

Tabelle V.
Jodnatrium.

Temperatur	$\log W$	$\log d$	$\log K = \log \frac{C}{Wd}$	K
20	2,415	0,14	7,65 - 10	$4,5 \cdot 10^{-3}$
100	3,14	0,05	7,01 - 10	$1,0 \cdot 10^{-3}$
105	3,33	0,04	6,81 - 10	$6,5 \cdot 10^{-4}$
110	3,57	0,03	6,60 - 10	$4,0 \cdot 10^{-4}$
115	3,79	0,02	6,39 - 10	$2,5 \cdot 10^{-4}$
120	4,01	0,01	6,18 - 10	$1,5 \cdot 10^{-4}$
125	4,24	9,99 - 10	5,97 - 10	$9,3 \cdot 10^{-5}$
130	4,48	9,98 - 10	5,74 - 10	$5,5 \cdot 10^{-5}$
135	4,71	9,96 - 10	5,53 - 10	$3,4 \cdot 10^{-5}$
140	4,97	9,94 - 10	5,29 - 10	$2,0 \cdot 10^{-5}$
145	5,24	9,92 - 10	5,04 - 10	$1,1 \cdot 10^{-5}$
150	5,65	9,88 - 10	4,67 - 10	$4,7 \cdot 10^{-6}$
155	5,90	9,86 - 10	4,44 - 10	$2,8 \cdot 10^{-6}$
156	5,99	9,85 - 10	4,36 - 10	$2,3 \cdot 10^{-6}$
157	6,10	9,83 - 10	4,27 - 10	$1,8 \cdot 10^{-6}$
158	6,28	9,80 - 10	4,12 - 10	$1,3 \cdot 10^{-6}$
158,5	6,45	9,77 - 10	3,98 - 10	$9,6 \cdot 10^{-7}$
159 K. T.	6,75	9,70 - 10	3,65 - 10	$4,5 \cdot 10^{-7}$

Tabelle VI.
Jodkalium.

Temperatur	$\log W$	$\log d$	$\log K = \log \frac{C}{Wd}$	K
18	4,51	0,14	6,12 - 10	$1,33 \cdot 10^{-4}$
100	4,69	0,05	6,03 - 10	$1,1 \cdot 10^{-4}$
105	4,83	0,04	5,90 - 10	$8,0 \cdot 10^{-5}$
110	5,01	0,03	5,73 - 10	$5,4 \cdot 10^{-5}$
115	5,12	0,02	5,63 - 10	$4,2 \cdot 10^{-5}$
120	5,26	0,01	5,50 - 10	$3,2 \cdot 10^{-5}$
125	5,41	9,99 - 10	5,37 - 10	$2,4 \cdot 10^{-5}$
130	5,55	9,98 - 10	5,24 - 10	$1,7 \cdot 10^{-5}$
135	5,69	9,96 - 10	5,12 - 10	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Tabelle VI (Fortsetzung).

Temperatur	$\log W$	$\log d$	$\log K = \log \frac{C}{Wd}$	K
140	5,83	9,94 — 10	5,00 — 10	$1,0 \cdot 10^{-5}$
145	5,98	9,92 — 10	4,87 — 10	$7,4 \cdot 10^{-6}$
150	6,18	9,88 — 10	4,71 — 10	$5,1 \cdot 10^{-6}$
151	6,22	9,87 — 10	4,68 — 10	$4,8 \cdot 10^{-6}$
152	6,27	9,86 — 10	4,64 — 10	$4,3 \cdot 10^{-6}$
153	6,34	9,85 — 10	4,58 — 10	$3,8 \cdot 10^{-6}$
154	6,44	9,83 — 10	4,50 — 10	$3,2 \cdot 10^{-6}$
155	6,70	9,80 — 10	4,27 — 10	$1,9 \cdot 10^{-6}$
155,5	6,96	9,77 — 10	4,04 — 10	$1,1 \cdot 10^{-6}$
156 K. T.	7,15	9,70 — 10	3,92 — 10	$8,3 \cdot 10^{-7}$
159	7,23	9,70 — 10	3,84 — 10	$6,9 \cdot 10^{-7}$

Tabelle VII.

Bromkalium.

Temperatur	$\log W$	$\log d$	$\log K = \log \frac{C}{Wd}$	K
20	3,17	0,14	6,67 — 10	$4,7 \cdot 10^{-4}$
100	4,57	0,05	5,46 — 10	$2,9 \cdot 10^{-5}$
105	4,61	0,04	5,43 — 10	$2,7 \cdot 10^{-5}$
110	4,69	0,03	5,36 — 10	$2,3 \cdot 10^{-5}$
115	4,79	0,02	5,28 — 10	$1,9 \cdot 10^{-5}$
120	4,89	0,01	5,18 — 10	$1,5 \cdot 10^{-5}$
125	4,99	9,99 — 10	5,10 — 10	$1,3 \cdot 10^{-5}$
130	5,09	9,98 — 10	5,01 — 10	$1,0 \cdot 10^{-5}$
135	5,22	9,96 — 10	4,90 — 10	$8,0 \cdot 10^{-6}$
140	5,39	9,94 — 10	4,75 — 10	$5,6 \cdot 10^{-6}$
145	5,61	9,92 — 10	4,55 — 10	$3,6 \cdot 10^{-6}$
150	5,88	9,88 — 10	4,32 — 10	$2,1 \cdot 10^{-6}$
151	5,94	9,87 — 10	4,27 — 10	$1,9 \cdot 10^{-6}$
152	6,03	9,86 — 10	4,19 — 10	$1,6 \cdot 10^{-6}$
153	6,14	9,85 — 10	4,09 — 10	$1,2 \cdot 10^{-6}$
154	6,27	9,83 — 10	3,98 — 10	$9,6 \cdot 10^{-7}$
155	6,44	9,80 — 10	3,84 — 10	$6,9 \cdot 10^{-7}$
155,5	6,53	9,77 — 10	3,78 — 10	$6,0 \cdot 10^{-7}$
156 K. T.	6,65	9,70 — 10	3,72 — 10	$5,2 \cdot 10^{-7}$

Tabelle VIII.

Chlorkalium.

Temperatur	$\log W$	$\log d$	$\log K = \log \frac{C}{Wd}$	K
18	4,46	0,14	5,59 - 10	$3,9 \cdot 10^{-5}$
100	5,10	0,05	5,03 - 10	$1,1 \cdot 10^{-5}$
105	5,16	0,04	4,98 - 10	$9,5 \cdot 10^{-6}$
110	5,23	0,03	4,92 - 10	$8,3 \cdot 10^{-6}$
115	5,29	0,02	4,86 - 10	$7,2 \cdot 10^{-6}$
120	5,38	0,01	4,79 - 10	$6,2 \cdot 10^{-6}$
125	5,46	9,99 - 10	4,73 - 10	$5,4 \cdot 10^{-6}$
130	5,54	9,98 - 10	4,66 - 10	$4,6 \cdot 10^{-6}$
135	5,63	9,96 - 10	4,59 - 10	$3,9 \cdot 10^{-6}$
140	5,73	9,94 - 10	4,51 - 10	$3,2 \cdot 10^{-6}$
145	5,87	9,92 - 10	4,39 - 10	$2,5 \cdot 10^{-6}$
150	6,09	9,88 - 10	4,21 - 10	$1,6 \cdot 10^{-6}$
151	6,15	9,87 - 10	4,16 - 10	$1,4 \cdot 10^{-6}$
152	6,22	9,86 - 10	4,10 - 10	$1,2 \cdot 10^{-6}$
153	6,31	9,85 - 10	4,02 - 10	$1,0 \cdot 10^{-6}$
154	6,44	9,82 - 10	3,92 - 10	$8,3 \cdot 10^{-7}$
155	6,84	9,77 - 10	3,57 - 10	$3,7 \cdot 10^{-7}$
155,5 K. T.	7,49	9,70 - 10	2,99 - 10	$9,7 \cdot 10^{-8}$

Aus den Zahlen ersieht man, dass die Lösungen alle mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Leitfähigkeit aufweisen und zwar ausser bei BrK schon von Zimmertemperatur an. Die Leitfähigkeit sinkt rund auf den tausendsten Teil beim Erwärmen von 20° bis zur kritischen Temperatur. Zur Uebersicht sind die Zahlen aus Tab. V bis VIII in Curven aufgetragen und zwar, da K eine zu beschleunigende Function ist, $\log K$ als Function der Temperatur (Fig. 3). Man erkennt, dass bis ca. 140° $\log K$ der Temperatur annähernd proportional abnimmt; gegen die kritische Temperatur hin wird die Abnahme des Leitvermögens sehr bedeutend, während oberhalb derselben die Leitfähigkeit zwar weiter abnimmt, aber in viel geringerem Maasse. Dieser Verlauf zeigte sich nicht nur bei den vier genannten Lösungen, sondern bei vielen an-

deren, die nur qualitativ untersucht worden sind, wie CuSO_4 , PbCl_2 , AgCl , Cu_2J_2 , BrNa , NaCl etc. Die Concentrationen

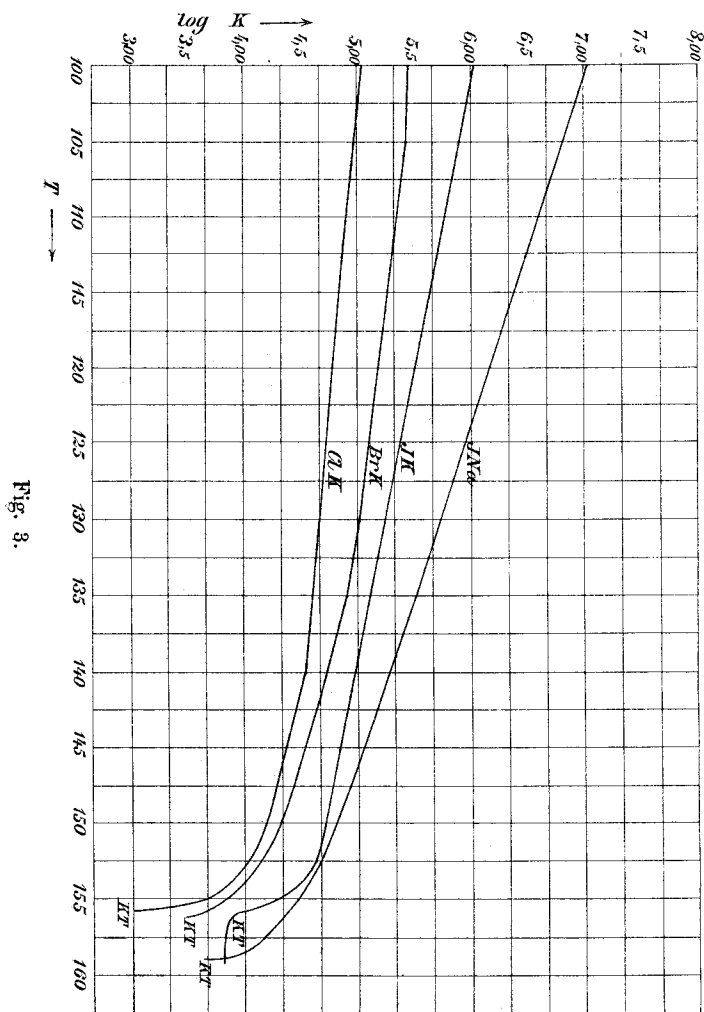


Fig. 8.

der Lösungen waren willkürliche; weitere Untersuchungen sind nötig, um diesen Einfluss festzustellen. Die Grösse der Aenderung übersieht man am besten aus den

Temperatur war die Aenderung kaum messbar und betrug nur wenige Procente. Wollte man den Verlauf noch weiter verfolgen, so müsste man die Leitfähigkeit des Glases berücksichtigen.

Theoretische Betrachtungen.

Die Temperaturfunction der Leitfähigkeit ist von Arrhenius¹⁾ folgendermaassen berechnet worden.

Er setzt voraus, dass sich die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur infolge zweier Umstände ändert; einmal weil die Reibung der Ionen und zweitens weil der Dissociationsgrad geändert wird. Für die Reibung der Ionen nimmt er eine lineare Function an, während er für die Dissociation festsetzt, dass sie sich einer Exponentialfunction fügt, indem er setzt $A_t = Ae^{-bt}$, wo A_t den Dissociationsgrad bei der Temperatur t , A und b Constanten vorstellen. Demnach erhält er für die Leitfähigkeit λ_t bei der Temperatur t

$$\lambda_t = Ae^{-bt}(1 + \alpha t).$$

Hierin bezeichnet α den Temperaturcoefficienten des Leitvermögens für unendliche Verdünnung.

Betrachten wir die Gestalt der Curven von λ als Function der Temperatur, so zeigt die Formel, dass die Curven ein Maximum besitzen für $(1 + \alpha t)b = \alpha$.

Differentiiren wir die Gleichung zweimal nach t , so finden wir die Bedingung für einen Inflexionspunkt

$$(1 + \alpha t)b = 2\alpha.$$

Die Temperatur für das Maximum ist

$$t_m = \frac{1}{b} - \frac{1}{\alpha}.$$

Die Temperatur für den Inflexionspunkt

$$t_i = \frac{2}{b} - \frac{1}{\alpha}.$$

Für $t = \infty$ wird $\lambda = 0$.

Wir sehen hieraus, dass der Inflexionspunkt immer einer höheren Temperatur angehört wie das Maximum. Betrachten wir aber die von Arrhenius aus den Constanten α und b für das Maximum berechneten Zahlen, so liegen dieselben meistens sehr hoch, oft über der kritischen Temperatur des Wassers. Es sollte also

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 96. 1889.

diesen theoretischen Betrachtungen nach keine Unregelmässigkeit beim Uebergang in den kritischen Zustand eintreten dürfen.

Für den von mir untersuchten Elektrolyten SO_2 wird die Gleichung nicht so einfacher Natur, jedenfalls genügen die Annahmen der beiden Constanten nicht. Es scheint mir deshalb fraglich, ob es erlaubt ist, auch bei wässerigen Lösungen über ein solches Temperaturintervall zu extrapoliren. Die neuerdings von E. Franklin und Ch. A. Kraus¹⁾ untersuchten Lösungen in flüssigem Ammoniak scheinen keine besonderen Unregelmässigkeiten aufzuweisen, doch sind die Messungen bei der kritischen Temperatur jedenfalls stark beeinflusst, weil die Gefässe nicht umgeschüttelt wurden. Die Messungen bedürfen in dieser Beziehung einer Bestätigung.

Betrachtet man die Curven für SO_2 als Elektrolyt, so drängt sich die Frage auf, durch welchen Factor wird von der kritischen Temperatur die Leitfähigkeit so bedeutend herabgedrückt. Diese Frage steht einstweilen offen.

Der starke Anstieg bis zum Uebergang in den gasförmigen Zustand lässt vielleicht auch an die Druckänderung denken. Es erscheint allerdings nach den Beobachtungen, die über den Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen wässriger Lösungen angestellt sind, sehr unwahrscheinlich, dass der Druck eine so erhebliche Vermehrung des Widerstandes hervorbrächte, während nach J. Fanjung²⁾ gerade das entgegengesetzte bei Wasser als Lösungsmittel eintritt.

Bevor über die Frage entschieden werden kann, wird es sich der Mühe lohnen, nicht nur die Widerstandsänderung, sondern auch die Aenderung der Dielektricitätsconstanten zu untersuchen.³⁾ Es wird dies ein charakteristischer Fall sein, um die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstanten zu prüfen. Diesbezügliche Messungen werden im hiesigen physikalischen Institut unternommen.

Wässerige Lösungen.

Da die wässerigen Lösungen von ganz besonderem Interesse sind, so suchte ich einige Versuche bei hohen Tempera-

1) E. Franklin u. Ch. A. Kraus, Amer. chem. Journ. **24**, p. 83. 1900.

2) J. Fanjung, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, p. 673. 1894.

3) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, p. 531. 1894.

turen damit anzustellen, allein ich überzeugte mich bald, dass es unmöglich ist, in Glasgefässen bis zur kritischen Temperatur des Wassers zu gelangen. Einige Messungen mit Kupfersulfat und Kupferchloridlösungen bestätigten die Resultate von Sack¹⁾ und Holland²⁾ bezüglich des Maximums des Leitvermögens. Dabei kam ich zur Ueberzeugung, dass genaue Messungen ungeheuer erschwert sind durch die Löslichkeit des Glases. Die genannten Lösungen zeigten zuerst eine zunehmende Leitfähigkeit bis zu einem Maximum, dann ein geringes Abnehmen, und dann von neuem weitere rasche Zunahme. Die zweite Zunahme rührt von der Löslichkeit des Glases her. Verfolgte ich den Verlauf weiter, so fand ich, dass, gleichgültig von welchem Elektrolyten ich ausging, der Widerstand immerzu abnahm. Die Gefässe platzten stets zwischen 200 und 300° C. Die Glassplitter waren mit einer dicken weissen Kruste überzogen, Silikate, die beim Verdampfen wieder ausgeschieden waren; je höher die Temperatur gewesen war, um so dicker war der Ueberzug. Einmal ist es mir gelungen, das Leitfähigkeitsmaximum zu erreichen. Ein Gefäss mit 0,01 normal KCl mit einem Anfangswiderstand von 4300 Ω bei 20° wurde im Luftbade langsam erwärmt und dabei von Zeit zu Zeit auf seinen Widerstand geprüft. Derselbe sank bis 130 Ω . Man liess das Gefäss sich abkühlen bis 20°; der Widerstand betrug nur noch 420 gegen 4300 Ω zu Beginn des Versuches. Eine zweite Erwärmung gab folgende Widerstände:

400 120 100 95 90 85 80 70 65 60 55 50 45.

Dieser Widerstand von 45 Ω blieb trotz weiteren Erhitzens längere Zeit constant. Die Flamme wurde jetzt bedeutend grösser gestellt, nun nahm aber der Widerstand zu bis zu 55 Ω . Eine heftige Explosion machte dem Experiment ein Ende. Eine ungefähre Temperaturbestimmung, die nachträglich so gut wie möglich ausgeführt wurde, ergab als Endtemperatur ca. 310° C. Die Menge des gelösten Glases war sehr bedeutend gewesen. Die grösseren Glassplitter waren mit einer 0,2—0,3 mm dicken weissen Kruste überzogen. Hieraus geht deutlich hervor, dass quantitative Versuche in dieser

1) P. Sack, Wied. Ann. **43**. p. 212. 1891.

2) R. J. Holland, Wied. Ann. **50**. p. 349. 1893.

Richtung ganz unmöglich sind. Der Elektrolyt war in diesem Falle complicirt zusammengesetzt (KCl, Glas, irgend welche Silikate) und wies bei diesen hohen Temperaturen einen negativen Temperaturcoefficienten auf.

Die kritische Temperatur der schwefligen Säure.

Die Feststellung der kritischen Temperatur konnte mit grosser Genauigkeit dadurch erreicht werden, dass während der Galvanometerbeobachtung das Gefäss umgeschüttelt wurde. Befand man sich unter dem absoluten Siedepunkt, so schwankte die Galvanometernadel während des Schüttelns stark hin und her, weil die Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden sich veränderte. Sowie man aber den kritischen Punkt erreicht hatte, so war die Lage des Gefässes gleichgültig, die Galvanometerablenkung war constant. Diese Erscheinung ist auffallend scharf und die Temperatur kann nicht annähernd so sicher bestimmt werden.

Die kritische Temperatur wird beeinflusst durch das Salz sowohl wie durch Beimengung von indifferenten Gasen. Ersteres erhöht, letzteres erniedrigt dieselbe, jedenfalls ist aber bei meinen Gefässen die Wirkung des Salzes bedeutender wie die der geringen Luftmenge. Die niedrigste kritische Temperatur hatte die Lösung von KCl, nämlich 155,5, d. h. mit der Correctur wegen des herausragenden Fadens 157,1° C. Vergleichen wir diese Zahl mit den Bestimmungen anderer Beobachter an reiner schwefliger Säure:

Sajotschewski ¹⁾	155,4
Ladenburg ²⁾	159
Dirou ³⁾	157
Clark ⁴⁾	157
Schuck ⁵⁾	155
Cailletet und Mathias ⁶⁾	155

Mittel: 156,6

1) W. Sajotschewski, Beibl. **3**. p. 741. 1879.

2) A. Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**. p. 818. 1878.

3) Dirou, Ann. chim. phys. **56**. p. 221. 1859.

4) Th. Clark, Phil. Mag. **10**. p. 149. 1880.

5) K. Schuck, Beibl. **6**. p. 86. 1882.

6) L. Cailletet u. E. Mathias, Compt. rend. **104**. p. 1563. 1887.

so sehen wir, dass der Mittelwert 156,6 um nur $0,5^\circ$ abweicht von dem der KCl-Lösung und zwar wie zu erwarten ist, auch tiefer liegt.

Die höchste kritische Temperatur, die ich abgelesen habe, war 168°C. ; das Gefäss enthielt aber zugleich etwas Wasser. Im allgemeinen war dieselbe nicht höher wie 160° .

Die Farben der Lösungen.

Die in schwefliger Säure gelösten Jodsalze sind zum grössten Teil gefärbt, meistens rot, zum Teil auch gelblich. Es schien mir thunlich, die Absorptionsspectra zu untersuchen, da man nicht ohne weiteres wissen konnte, ob charakteristische Banden auftreten würden. Die Spectren zeigen aber meistens eine einseitige nach dem Violett hin zunehmende Absorption, zum Teil auch eine breite Bande.

Die spectrophotometrische Untersuchung wurde mit dem Glan'schen Instrument ausgeführt. Dabei diente mir als Lichtquelle ein Auerbrenner, vor dem eine Milchglasplatte aufgestellt war. Die Gefässe waren zum Teil meine Widerstandsgefässe, zum Teil Gefässe ohne Elektroden, aber auch cylinderförmig mit einem inneren Durchmesser von 8 mm. Dieselben wurden möglichst symmetrisch vor den Spalt gestellt. Bestimmt wurde für eine Anzahl Stellen im Spectrum das Verhältnis der Helligkeit des durchgegangenen Lichtes zu derjenigen des auffallenden, also $(i_d/i_a) = E$. Die Grösse ergibt sich beim Spectrometer aus der Stellung des Nicols, bei der Gleichheit der Helligkeit beider Spectren eintritt und der Stellung, bei der das nicht geschwächte Spectrum verschwindet, indem

$$E = \frac{i_d}{i_a} = c \cotg^2(\alpha - \alpha_0),$$

wo c noch eine Constante des Apparates ist, die von 1 wenig verschieden ist und leicht ermittelt werden kann.

Die Absorption A , das Verhältniß der absorbirten Lichtmenge zur auffallenden, lässt sich leicht finden:

$$A = 1 - E = \frac{i_a - i_d}{i_a}.$$

Die Stellen im Spectrum wurden durch eine projecirte Scala erkannt. Durch Aichen des Prismas fanden sich für die Stellen folgende Wellenlängen.

Scala	Wellenlänge	Scala	Wellenlänge
110	6575	180	4881
120	6203	190	4743
130	5889 D.	200	4613
140	5627	210	4491
150	5408		
160	5210		
170	5035		

Da die Gefäße alle denselben Durchmesser hatten, dürfen die Zahlen wohl miteinander verglichen werden. Die Messungen sind bei Zimmertemperatur gemacht und beziehen sich meistens auf gesättigte Lösungen.

Die Lösungen von NaJ, KJ, RbJ und CaJ₂ sind intensiv dunkelrot gefärbt; kühlt man sie weit genug ab, so werden sie farblos und klar, während bei höherer Temperatur die Intensität der Farbe zunimmt.

Natriumjodid, Kaliumjodid und Rubidiumjodid.

Scala	NaJ <i>A</i>	KJ <i>A</i>	RbJ <i>A</i>
110	—	—	0,545
120	0,545	0,578	0,629
130	0,829	0,837	0,783
140	0,805	0,947	0,901
150	0,805	0,947	0,983
160	0,937	1,000	0,983
170	0,999	1,000	0,998

Bleijodid.

Scala	<i>A</i>	Scala	<i>A</i>
120	0,000	150	0,771
130	0,191	160	0,847
140	0,540	170	0,871

Die Farbe ist in Gesamtheit Orange. Beim Abkühlen wird die Lösung farblos, wobei ein sehr feines Pulver ausgeschieden wird (PbJ_2), das sich beim Erwärmen momentan wieder löst. Bei hoher Temperatur wird die Lösung dunkelbraun, fast schwarz.

Cadmiumjodid.

Die Farbe ist rosa. Anfangs war die Lösung vollkommen farblos; im Laufe der Zeit kam die Farbe zur Erscheinung und wurde immer intensiver. Die Messung ist etwa 6 Monate nach Herstellung der Lösung ausgeführt. Wird die Lösung abgekühlt, so wird sie farblos, aber beim Erwärmen wird der beim Abkühlen entstandene feine Niederschlag sofort wieder gelöst.

Scala	<i>A</i>	Scala	<i>A</i>
120	0,101	190	0,9120
130	0,161	200	0,578
140	0,218	210	0,510
150	0,621	220	0,345
160	0,820	230	0,000
170	0,962	240	0,000
180	0,957		

Goldjodid.

Ein ähnliches Verhalten wie Cadmiumjodid zeigt Goldjodid, indem es auch anfänglich ganz farblos ist, aber schon nach einigen Tagen eine schwache rosa Färbung aufweist.

Scala	<i>A</i>	Scala	<i>A</i>
120	0,071	190	0,607
130	0,067	200	0,545
140	0,067	210	0,510
150	0,000	220	0,472
160	0,411	230	0,067
170	0,545		
180	0,609		

Nach dem äussersten Violett nimmt die Absorption wieder ab, genau wie bei CdJ_2 .

Aus den Absorptionsspectra glaube ich im allgemeinen schliessen zu müssen, dass die Salze in Lösung ein Absorptionsspectrum besitzen, das entweder den undissociirten Salz-moleculen oder den Ionen angehört. In den beiden letzten Fällen CdJ_2 und AuJ erscheint die Farbe erst nach längerer Zeit und ist demnach durch einen secundären Process bedingt. Um zu entscheiden, ob die Farbe dem Jod angehört, untersuchte ich eine ganz verdünnte Jodlösung.

Jod.

Scala	A	Scala	A	Scala	A
110	0,295	150	0,433	190	0,802
120	0,295	160	0,716	200	0,705
130	0,131	170	0,793	210	0,578
140	0,000	180	0,830	220	0,295
				230	0,100
				240	0,000

Den Daten nach scheint es mir nicht zweifelhaft, dass bei CdJ_2 und AuJ die Farbe auf abgespaltenes Jod zurückzuführen ist.¹⁾ Siberjodid zeigt die Erscheinung nicht. Es ist wohl möglich, dass bei den Alkalijodiden dasselbe eintritt, allein daneben besteht noch eine Eigenfarbe. Die obigen Absorptionsspectra wären dann Spectren von zwei Farben, von denen die eine den undissociirten Moleculen oder den Ionen zukommt, während die andere dem durch Zersetzung abgeschiedenen Jod eigen ist. Diese Frage habe ich nicht weiter untersucht. Eine concentrirte Jodlösung ist dunkelviolet.

Schluss.

Am Ende dieser Arbeit sei es mir noch gestattet, einen kurzen Rückblick auf die gewonnenen Ergebnisse zu thun.

Salzlösungen in reiner flüssiger schwefliger Säure sind Elektrolyte und bleiben es auch bei der Erwärmung im geschlossenen Gefäss bis über den absoluten Siedepunkt. Eine solche comprimirte Gaslösung hat also die Eigenschaft, die

1) Die Farbe ist offenbar dieselbe, wie die einer Jodlösung in Benzol.

Elektricität durch Ionen zu leiten, was die vorhandene Polarisation beweist. Ebenso verhalten sich überhitzte und gesättigte Dämpfe über einer Lösung. Die Temperaturcoefficienten sind negativ in dem untersuchten Intervall (20 bis 160° C.), mit Ausnahme von Jodkalium, welches bei ca. 90° das Maximum der Leitfähigkeit aufweist; dieselben nehmen aber nach der kritischen Temperatur hin sehr stark zu, um oberhalb wieder kleiner zu werden. In den Leitfähigkeitscurven giebt sich also die kritische Temperatur deutlich zu erkennen; damit soll nicht gesagt sein, dass an der Stelle eine Unstetigkeit vorhanden ist, jedenfalls aber ist die Curve sehr stark gekrümmt.

Für diese Lösungen kann die Arrhenius'sche Gleichung $\lambda = A e^{-bt}(1 + at)$ keine Anwendung finden bis zu Temperaturen, die der kritischen nahe liegen.

Bestimmt man das Leitvermögen im gesättigten Dampf, so findet man ein Maximum bei der kritischen Temperatur.

Einige Versuche mit wässerigen Lösungen zeigen die Unmöglichkeit von genauen Messungen infolge der grossen Löslichkeit des Glases bei hohen Temperaturen. Das Leitfähigkeitsmaximum einer wässerigen Glaslösung wurde unterhalb 310° C. gefunden.

Bonn, Physik. Inst. d. Univ., 9. März 1901.

(Eingegangen 12. März 1901.)
