

(Kupferoxydul) — umfassen, ergibt sich eine Anzahl von Folgerungen, von denen ich zunächst die folgenden hervorhebe:

1. Isotrope Körper von geringem Absorptionsvermögen reflectiren das parallel zur Einfallsebene polarisirte Licht unter allen Einfallswinkeln ohne merkliche Aenderung der Phase, die Reflexion mag eine äussere oder innere sein.

2. Die Phase des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes wird allein geändert.

3. Alle Theorien des Lichtes, welche den Sätzen 1 und 2 nicht entsprechen, sind unhaltbar.

Berlin, im Mai 1883.

---

VII. *Ueber die electriche Leitungsfähigkeit der Mischungen von Wasser und Alkohol;*  
*von Emanuel Pfeiffer.*

(Aus dem phys. Laboratorium der technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. III Fig. 8–10.)

---

Eine seit mehreren Monaten in Gang befindliche Experimentaluntersuchung, bei der ich mich mit der Ermittlung der electriche Leitungsfähigkeiten von sehr schlecht leitenden Electrolyten zu befassen habe, veranlasste mich zur Construction eines Widerstandsgefässes von möglichst kleiner Widerstandscapacität. Der Grund hierzu liegt in dem Umstande, dass ich mich bei den Widerstandsmessungen der bekannten Kohlrausch'schen Messmethode mit alternirenden Strömen bediente, bei der in der Brücke ein Electrodynamometer eingeschaltet ist. Da sich letzteres bekanntlich an Empfindlichkeit mit den Galvanometern nicht messen kann, so tritt bei Messung grösserer Widerstände der Uebelstand ein, dass dieselbe nicht mehr mit der nöthigen Schärfe ausgeführt werden kann. Die folglich wünschenswerthe Verkleinerung der zu ermittelnden Widerstände erreicht man durch Vergrösserung der Capacität des Widerstandsgefässes.

Das von mir benutzte Widerstandsgefäss war in folgen-

der Weise construiert (Fig. 8): Ich nahm 2 Glasröhren von ca. 3 und 3,6 cm äusserer Weite. Das engere Rohr wurde auf eine Länge von 13 cm auf der Aussenseite mit einem Platinblech umhüllt und letzteres durch 3 Platindrähte so fest auf die Röhre gebunden, dass eine Verschiebung oder Durchbiegung des Bleches nicht mehr möglich war. Das weitere Rohr wurde im Inneren ebenfalls auf eine Länge von 13 cm mit einem Platinblech ausgekleidet. Um auch bei ihm eine etwaige Deformation oder Verschiebung unmöglich zu machen, wurde der Durchmesser des Platincylinders dem inneren Durchmesser der Glasröhre so genau als möglich gleich gemacht und dann die zusammenstossenden Seitenkanten des Bleches in der Mitte und an beiden Enden mit Silber gelöthet. Sodann wurden die beiden Glasröhren so ineinander gesteckt, dass die äussere Platinbelegung  $P_1$  der inneren Röhre  $R_1$  und die innere Belegung  $P$  der äusseren Röhre  $R$  einander genau als concentrische Cylinderflächen gegenüber standen. Die weitere Fertigstellung des Gefässes verdanke ich der Geschicklichkeit des hiesigen Glasbläfers, Hrn. Greiner. Die Röhre  $R_1$  wurde oben geschlossen und unten mit der Röhre  $R$  zusammengeschmolzen und eine hier nach unten angesetzte kurze Glasröhre in den schweren Messingfuss  $F$  eingekittet, um dem so über 30 cm hohen, schlanken Widerstandsgefäss die nöthige Stabilität zu verschaffen. Die Glasröhre  $R$  wurde oben zu einem engeren Hals zusammengezogen und in diesen ein hohler Glasstöpsel  $G$  eingeschliffen. Eine kleine Glasglocke  $H$  wurde in der aus der Figur ersichtlichen Weise über das geschlossene Gefäss gestülpt, um Staub und andere Verunreinigungen fernzuhalten, die bekanntlich bei manchen schlechtleitenden Electrolyten sehr störend wirken. Die Stromzuleitung geschah durch die eingeschmolzenen Platindrähte  $D$  und  $D_1$ , welche oberhalb der Einschmelzstelle durch ein Gummiband  $B$  straff an die Röhre gedrückt wurden, um erstere zu schützen.

Ich gehe über zur Bestimmung der Widerstandscapacität des eben beschriebenen Gefässes. Unter den von Kohlrausch<sup>1)</sup> empfohlenen, zur Aichung von Gefässen besonders

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 49. 1879.

geeigneten Electrolyten wäre wohl Essigsäure wegen ihres grossen specifischen Leitungswiderstandes am vortheilhaftesten gewesen. Weil ich aber dieselbe nicht in der wünschenswerthen Reinheit besass, so wählte ich als Normallösungen Zinkvitriollösung vom specifischen Gewicht 1,285 und Bittersalzlösung vom specifischen Gewicht 1,187.<sup>1)</sup> Mit diesen liess sich aber die Capacität obigen Gefässes nicht direct bestimmen, da in diesem die Widerstände zu gering gewesen wären, um sich genau ermitteln zu lassen. Der Widerstand der Normalzinkvitriollösung wäre z. B. in meinem Gefäss bei 18° ca. 0,07 Q.-E.

Ich musste auf einem Umwege zum Ziele zu kommen suchen; dies geschah in folgender Weise: Es wurden zwei von Kohlrausch<sup>2)</sup> angegebene Widerstandsgefässe von grösserer und kleinerer Capacität in Anwendung gebracht. Die beiden Normallösungen wurden zunächst im ersten Gefäss untersucht; die Capacität desselben ergab sich:

bei Zinkvitriollösung  $k = 0,001\ 114$ ,

bei Bittersalzlösung  $= 0,001\ 106$ ,

also im Mittel  $= 0,001\ 110$ .

Ich bemerke hierbei nebenher, dass ich vom Zinkvitriol zwei verschiedene Lösungen herstellte. Einmal wurde käuflicher, chemisch reiner Zinkvitriol einigemal umkrystallisirt und dann sofort zur Lösung verwendet, das andere mal wurde er nach den Vorschriften von v. Beetz mit Zinkcarbonat gekocht und ebenfalls umkrystallisirt. Im letzteren Fall erhielt ich für das grosse Gefäss die obige Capacität:

0,001 114,

im ersteren die Capacität: 0,001 110.

Der Unterschied zwischen beiden ist also fast unmerklich, was für die Reinheit der von mir angewandten Substanzen spricht. Der obige Mittelwerth für die Capacität des grossen Gefässes wurde nun dazu verwandt, um die Leitungsfähigkeit einer nicht ganz reinen Essigsäure zu ermitteln; dieselbe war bei 16°:

$$\lambda_{16} = 0,000\ 000\ 155\ 2$$

1) l. c. p. 49.

2) l. c. Taf. I. Fig. 2 und 3.

und bei einem späteren Versuche:

$$\lambda_{16} = 0,000\,000\,155\,5.$$

Mit Hülfe dieser nun bekannten Leitungsfähigkeit der Essigsäurelösung wurde die Capacität des zweiten, kleineren Gefässes bestimmt und ergab:

$$k_1 = 0,000\,016\,03.$$

In diesem Gefäss liess sich nun ein noch schlechter leitender Electrolyt, eine ganz verdünnte Kochsalzlösung untersuchen von der Leitungsfähigkeit:

$$\lambda_{16} = 87,71 \times 10^{-10}.$$

Diese Lösung nun wurde zur Ermittlung der Capacität meines Gefässes angewandt, für das ich bei zwei verschiedenen Versuchen fand:

$$k_2 \cdot 10^{10} = 3305 \text{ und } = 3302, \text{ im Mittel } = 3303.$$

Diese Capacität wurde ein für alle mal mit  $10^{10}$  multiplicirt und sind also auch alle in Zukunft anzuführenden Leitungsfähigkeiten in diesem Verhältniss vergrössert.

Bevor ich zur Angabe der von mir erlangten Resultate gehe, muss ich noch einige Bemerkungen vorausschicken. Die Widerstandsbestimmungen wurden, wie ich bereits eingangs erwähnte, nach der Kohlrausch'schen Methode durchgeführt. Ich hatte ebenso wie bei einer früher in diesen Berichten<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung einen Sinus-inductor<sup>2)</sup> und ein Dynamometer<sup>3)</sup>, beide von Kohlrausch construirt, in Verwendung. Die Widerstände wurden wie dort mit einer grossen Siemens'schen Brücke bestimmt.

Da ich vielfach mit reinem Wasser zu thun hatte, so wurden die Bleche meines Widerstandsgefässes nicht platinirt, da die Platinirung die Reinhaltung der Electroden erschwert, umsomehr, als bei der beträchtlichen Grösse meiner Electroden die Möglichkeit der Unmerkbarmachung der Polarisation auch ohne dieses Hilfsmittel vorauszusehen war. Inwieweit dies eintraf, illustrire ich am besten durch die nachfolgende kleine Tabelle, in der in der ersten Reihe

1) Pfeiffer, Sitzungsber. d. k. b. Akad. d. Wiss. 2. p. 293. 1884.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 292. 1874.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 15. p. 556. 1882.

verschiedene Tourenzahlen des Inductors, in der zweiten die mit denselben gefundenen Widerstände einer Mischung von Alkohol und Wasser, mit einem Alkoholgehalt von ca. 88 Gewichtsprocenten bei genau constanter Temperatur aufgeführt werden:

Tabelle I.

Tourenzahl pro Sec.	Widerstand in Q.-E.
90	1164,0
103	1163,5
110	1163,4

Bei einer Tourenzahl über 100 sind also die Widerstände von derselben unabhängig, welche Zahl bei meinen Versuchen immer beträchtlich überschritten war.

Bei der bekannten starken Beeinflussung der Leitungsfähigkeit des Wassers durch minimale Verunreinigungen, die sich auch bei den Mischungen von Wasser und Alkohol zeigte, musste ich Vorkehrungen treffen, die mir Gewissheit gaben, dass sich während der einige Wochen dauernden Versuche die Leitungsfähigkeiten der Bestandtheile, aus denen die Mischungen bereitet wurden, nicht merklich geändert habe. Dies geschah, indem Wasser und Alkohol in Gefässen verwendet wurden, in denen sie seit Jahren nur im reinsten Zustand aufbewahrt worden waren. Ich hatte mich durch lange Versuchsreihen überzeugt, dass durch die Aufbewahrung an sich, sowie durch die Manipulationen des Umgießens u. s. w. die Leitungsfähigkeiten nicht alterirt wurden.

Bei Durchsicht der Litteratur fand ich nur einzelne auf mein Thema bezügliche Angaben.

Zunächst erwähne ich eine Stelle einer Abhandlung Herwig's<sup>1)</sup>, in der er gelegentlich die Leitungsfähigkeit von Wasser, Alkohol und zwei Gemischen aus beiden untersucht, aber zu grosse Zahlen erhält.

Saïd Effendi<sup>2)</sup> schätzte sehr approximativ das Verhältniss der Leitungsfähigkeit des Alkohols zu der des Wassers und fand für dasselbe den Werth 0,0049.

1) Herwig, Pogg. Ann. 159. p. 65. 1876.

2) Saïd Effendi, Compt. rend. 68. p. 1565. 1869.

Nach einer anderen Methode findet Oberbeck<sup>1)</sup> für dieses Verhältniss die Zahl 0,14.

Kohlrausch hat nun in seiner Arbeit „über die electrische Leitungsfähigkeit des Wassers und einiger anderer schlechter Leiter“<sup>2)</sup> einiges Licht in diese widersprechenden Angaben gebracht. Er fand für absoluten Alkohol die Leitungsfähigkeiten 0,3 bis 0,5, für käuflichen absoluten Alkohol 1,8 bis 2,0, was mit den von mir erhaltenen Zahlen, wie aus den späteren Tabellen ersichtlich, gut übereinstimmt. Weiter fand er, dass das Leitungsvermögen von Wasser durch geringen Alkoholzusatz sich von 5,2 auf 5,6 erhöhte, sprach jedoch die Möglichkeit aus, dass die Erhöhung auch von Nebenumständen herrühren könne. In der That stimmt die Beobachtung qualitativ mit den meinigen überein.

Wenn ich nun zur Darstellung meiner Resultate übergehe, so muss ich zunächst auf die Herstellung und Bestimmung der Mischungen eingehen. Unter Procentgehalt ist in Zukunft immer der Gehalt in Gewichtsprocenten verstanden. Der Gehalt der Lösungen an Alkohol wurde aus dem specifischen Gewicht derselben mit Hülfe der Tabellen von Mendelejeff<sup>3)</sup> bestimmt. Die Ermittlung der specifischen Gewichte geschah mittelst eines Pyknometers. Die obenerwähnten Tabellen enthalten das specifische Gewicht der Lösungen bei 15° bezogen auf Wasser von 15° als Einheit. Auf obige Temperatur musste ich meine Wägungen beziehen. Da letztere immer bei nahe 15° ausgeführt wurden, so genügte mir eine annähernde Kenntniss der cubischen Ausdehnung der Lösungen zur Bestimmung der kleinen Correctionsgrösse. Sie wurde ebenfalls aus den Landolt'schen Tabellen<sup>4)</sup> entnommen, indem aus den Zahlen Recknagel's eine Curve über den Verlauf des Ausdehnungscoëfficienten in seiner Abhängigkeit vom Procentgehalt construirt wurde.

Die in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Zahlen für die Leitungsfähigkeit sind aus zwei getrennten Versuchs-

1) Oberbeck, Pogg. Ann. 155. p. 601. 1875.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergzbd. 8. p. 12. 1876.

3) Landolt u. Börnstein, phys. chem. Tab. p. 151.

4) l. c. p. 63.

reihen combinirt; indem einmal von Wasser zu höheren Gehalten aufwärts, das andere mal vom absoluten Alkohol zu geringeren Gehalten vorgeschritten wurde. Unter absolutem Alkohol verstehe ich den Alkohol, wie wir ihn als völlig rein aus der chemischen Fabrik von Perutz dahier beziehen. Eine specifische Gewichtsbestimmung ergab den Gehalt desselben an Alkohol in Gewichtsprocenten zu 99,28 Proc. Die Leitungsfähigkeit bei 15° war ca. 2,4, während Kohlrausch wohl auch bei Zimmertemperatur 1,8 bis 2,0 findet. Wie ein Blick auf die später zu beschreibenden Figuren zeigt, fällt die Curve der Leitungsfähigkeit mit abnehmendem Wassergehalt schnell ab, und ist also die Differenz durch einen geringen Unterschied der beiden Alkohole im Wassergehalt leicht zu erklären. Da ferner Kohlrausch die Leitungsfähigkeit des wasserfreien Alkohols zu 0,3 bis 0,5 fand, so konnte ich auf die weitere Verfolgung der ganz concentrirten Lösungen verzichten und nehme obigen 99,28procent. Alkohol als Ausgangspunkt für die verdünnteren Lösungen.

Tabelle II.

$\Delta$	$p$	$\lambda$	$t$	$\lambda_1$	$t_1$
1	0	1,355	0,66	1,975	13,62
0,99605	2,14	1,376	0,46	2,077	14,54
0,99082	5,24	1,400	0,64	2,195	14,40
0,98598	8,50	1,385	0,74	2,174	14,15
0,97895	13,96	1,332	0,78	1,991	11,46
0,96838	22,60	1,190	0,80	2,175	15,84
0,96302	26,52	1,160	0,59	1,940	12,84
0,95582	31,19	1,152	0,63	2,222	16,36
0,92873	45,38	1,256	0,72	2,045	12,61
0,91320	52,49	1,373	0,91	2,410	15,60
0,89102	62,20	1,515	0,53	2,542	15,43
0,89078	62,31	1,579	0,80	2,556	14,82
0,87308	69,85	1,727	0,85	2,724	15,46
0,86526	73,12	1,763	0,67	2,792	15,85
0,85572	77,09	1,938	0,93	2,591	11,13
0,84039	83,37	2,039	0,72	2,920	16,12
0,82945	87,59	2,004	0,73	2,760	14,64
0,81831	91,78	1,965	0,84	2,662	14,74
0,80660	95,94	1,966	1,20	2,574	14,82
0,79656	99,28	1,897	1,03	2,419	15,22

In vorstehender Tabelle II sind die direct erhaltenen Beobachtungsergebnisse zusammengestellt. Die Columnen  $\Delta$

enthält die specifischen Gewichte der Lösungen bei  $15^{\circ}$  bezogen auf Wasser von  $15^{\circ}$ , die Columnne  $p$  die Gewichtsprocente, die Columnne  $\lambda$  die Leitungsfähigkeiten bei der niedrigeren Temperatur  $t$ , die  $\lambda_1$  dasselbe bei der höheren Temperatur  $t_1$ .

Für die meisten obigen Lösungen hatte ich auch noch die Leitungsfähigkeiten für zwei oder drei Zwischentemperaturen bestimmt, und es wurde dabei constatirt, dass die Leitungsfähigkeit nicht genau dem Temperaturzuwachs proportional ist.

Durch folgende Gleichungen wurde dann die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur ermittelt.

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

$$\lambda_{t_1} = \lambda_0 (1 + \alpha t_1 + \beta t_1^2).$$

Hier sind  $o$ ,  $t$  und  $t_1$  die Temperaturen der Lösungen,  $\lambda_0$ ,  $\lambda_t$  und  $\lambda_{t_1}$  die zugehörigen Leitungsfähigkeiten. Hieraus wurden jedesmal die Coëfficienten  $\alpha$  und  $\beta$  ermittelt. Weitere beobachtete Leitungsvermögen stimmten mit den hieraus berechneten meist sehr gut überein, wie folgendes Beispiel zeigen möge.

Für den Procentgehalt 91,78 Proc. fand sich:

$$t = 7,53 \quad \lambda_t = 2,300$$

$$t_1 = 14,74 \quad \lambda_{t_1} = 2,662.$$

In der Nähe von  $0^{\circ}$  war gefunden  $\lambda_{0,84} = 1,965$  und hieraus durch lineare Interpolation mit  $\lambda_t$ :

$\lambda_0 = 1,925$ ; daraus ergab sich  $\alpha = 0,02380$ ,  $\beta = 0,000149$ .

Eine weitere Leitungsfähigkeit ergab sich direct als:

$$\lambda_{10,84} = 2,462, \text{ berechnet} = 2,461.$$

Ich habe die Zahlen für die Mitteltemperaturen und die Werthe von  $\alpha$  und  $\beta$  nicht angegeben, sondern später die Temperaturcoëfficienten nur mit Hülfe der zwei äussersten angegebenen Temperaturen linear berechnet. Der Coëfficient  $\beta$  zeigt wohl wegen seiner Kleinheit und der daraus entspringenden Ungenauigkeit so starke Schwankungen, dass keine Gesetzmässigkeit zu erkennen war. Nur soviel will ich erwähnen: Derselbe ist für mein reines Wasser negativ, geht dann bei ganz schwachem Alkoholgehalt durch  $o$  hindurch und ist für alle beobachteten Lösungen positiv.



Während also die Leitungsfähigkeit meines reinen Wassers langsamer, als der Proportionalität mit der Temperaturzunahme entspräche, anwächst, findet bei sämtlichen alkoholischen Lösungen ein beschleunigtes Wachstum statt.

Aus obiger Tabelle wurden nun die Leitungsfähigkeiten für genau 0 und 15° berechnet. Dies geschah, wenn die beobachteten Temperaturen nicht zu weit von 0 und 15° ablagen, durch lineare Interpolation, bei grösseren Intervallen wurden die Coëfficienten  $\alpha$  und  $\beta$  zur Berechnung herangezogen. In der Tab. III, in welcher die Columnne  $p$  wieder die Procentgehalte bezeichnet, sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Columnne  $\Delta\lambda$  enthält die mittlere Zunahme des Leitungsvermögens pro Grad innerhalb der beobachteten Grenzen. In der Columnne  $\alpha$  ist der Temperaturcoëfficient enthalten, wie er aus den 2 Grenztemperaturen  $t$  und 0° durch die Gleichung folgt:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \alpha_0 t).$$

$\alpha_0$  ist also die mittlere Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Grad zwischen 0 und 15° dividirt durch  $\lambda_0$ .

Tabelle III.

$p$	$\lambda_0$	$\lambda_{15}$	$\Delta\lambda$	$\alpha_0$
0	1,323	2,025	0,0473	0,0361
2,14	1,352	2,100	0,0499	0,0369
5,24	1,363	2,230	0,0577	0,0423
8,50	1,341	2,224	0,0588	0,0438
13,96	1,284	2,209	0,0617	0,0481
22,60	1,138	2,120	0,0655	0,0576
26,52	1,122	2,078	0,0638	0,0569
31,19	1,109	2,129	0,0680	0,0613
45,38	1,208	2,224	0,0664	0,0550
52,49	1,309	2,368	0,0706	0,0539
62,20	1,478	2,512	0,0689	0,0466
62,31	1,523	2,568	0,0697	0,0475
69,85	1,669	2,692	0,0682	0,0409
73,12	1,718	2,734	0,0678	0,0395
77,09	1,879	2,839	0,0640	0,0341
83,37	1,998	2,856	0,0572	0,0286
87,59	1,964	2,779	0,0543	0,0276
91,78	1,923	2,675	0,0501	0,0261
95,94	1,914	2,582	0,0446	0,0233
99,28	1,859	2,411	0,0368	0,0198

In Fig. 9 sind auf Grund dieser Tabelle 2 Curven construirt, die die Leitungsfähigkeiten  $\lambda_0$  und  $\lambda_{15}$  als Function des Alkoholgehaltes der Lösung darstellen. Dieselben haben den gleichen eigenthümlichen Verlauf, dass sie zwei Maxima und ein Minimum besitzen. In Fig. 10 ist ebenso die Abhängigkeit des Temperaturcoefficienten  $\alpha_0$  vom Alkoholgehalt graphisch dargestellt. Letztere Curve zeigt im Gegensatz zu den beiden ersten eine grosse Einfachheit, indem sie in der Nähe von 30 Proc. ein Maximum hat, das mit dem Minimum der beiden Curven für die Leitungsfähigkeit zusammenzufallen scheint. — Dieselbe Coincidenz des Minimums der Leitungsfähigkeit mit dem Maximum des Temperaturcoefficienten fand auch Kohlrausch<sup>1)</sup> für Schwefelsäure.

Zum Zwecke der weiteren Discussion der vorliegenden Thatsachen möchte ich vorausschicken, dass in neuerer Zeit bekanntlich vielfach die electriche Leitungsfähigkeit mit der Reibung in Beziehung gebracht worden ist, welche bei der durch den Strom hervorgebrachten gegenseitigen Verschiebung der Theile des Electrolyten auftritt. Von G. Wiedemann<sup>2)</sup> wurde zuerst eine derartige Beziehung aufgestellt. Für einige wässrige Salzlösungen fand er innerhalb gewisser Grenzen die Beziehung bestätigt, dass die Leitungsfähigkeit dem Salzgehalt der Lösung  $p$  direct und dem Reibungscoefficienten  $\eta$  verkehrt proportional ist. Später hat sich insbesondere Grotrian<sup>3)</sup> mit dem Zusammenhang zwischen Leitungsfähigkeit und Reibungscoefficienten befasst und namentlich die Analogie zwischen dem Verlauf der Temperaturcoefficienten beider Grössen gezeigt. Kohlrausch<sup>4)</sup> wies auf die Wichtigkeit der verdünnten Lösungen hin, bei denen sich die mechanischen Vorgänge am einfachsten und übersichtlichsten gestalten. Schliesslich möchte ich noch der Arbeit von C. Stephan<sup>5)</sup> Erwähnung thun, der eine Reihe

1) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. bair. Acad. d. Wiss. 1875. p. 294.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 228. 1856.

3) Grotrian, Pogg. Ann. 157. p. 130, 237. 1876 u. Pogg. Ann. 160. p. 238. 1877.

4) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 151. 1879.

5) C. Stephan, Wied. Ann. 17. p. 673. 1882.

verdünnter Salzlösungen hinsichtlich obiger 2 Grössen untersucht und dabei als Lösungsmittel Mischungen aus Wasser und Alkohol benutzt. Er findet folgende Beziehung: Wenn er Leitungsfähigkeit und Reibungscoefficient einer verdünnten alkoholisch-wässrigen Lösung bei constanter Temperatur mit  $\lambda$  und  $\eta$ , die gleichen Grössen für wässrige Lösung mit  $A$  und  $H$  bezeichnet, dann nähert sich der Ausdruck:

$$q = \frac{AH}{\lambda \cdot \eta}$$

mit zunehmender Verdünnung einer Constanten, die von dem gelösten Salz unabhängig ist und nur in Beziehung steht zum Alkoholgehalt der Lösung. Die Constante  $q$  ist bis zum Maximum der inneren Reibung (bei 46 Gewichtsprocenten) der Mischungen von Wasser und Alkohol sehr nahe = 1; wird dann mit zunehmendem Alkoholgehalt grösser und grösser. Bei den wasserreicheren Lösungen bis herauf zum Gehalt maximaler, innerer Reibung ist also:

$$(1) \quad \lambda = \frac{c}{\eta},$$

oder: bei constanter Temperatur sind unter obiger Bedingung Leitungsfähigkeit und Reibungscoefficient einander verkehrt proportional. Diese Gleichung möchte ich nun auf den mir vorliegenden Fall anwenden.

Es ist bekannt, dass die Leitungsfähigkeit sehr reinen Wassers der in demselben enthaltenen Verunreinigung nahe proportional ist. Unter Verunreinigung verstehe ich etwa die Zahl der in 100 g Wasser enthaltenen, electrolysirbaren Molecüle und bezeichne sie mit  $a$ . Falls obige Proportionalität genau stattfindet, ist Wasser ein Isolator, was wohl ziemlich viel Wahrscheinlichkeit hat. Ich will nun für einen Augenblick annehmen, dass auch die Mischungen von Wasser und Alkohol Isolatoren sind, und dass auch hier die Leitungsfähigkeit proportional der Verunreinigung zunimmt, was sich bei meinen Versuchen nahe bestätigte. Dann kann ich den obigen Satz, der sich auf den Fall verdünnter Lösungen bezieht, auch bei meinen Lösungen annehmen. Bezeichne ich analog

der Bedeutung der Zahl  $a$  für reines Wasser mit  $b$  die Verunreinigung des von mir angewandten Alkohols, dann ist die Verunreinigung einer Mischung von  $p$  Gewichtsprocenten Alkohol:

$$= \frac{a(100 - p)}{100} + \frac{b \cdot p}{100} = a + p \cdot \frac{b - a}{100}.$$

Dieser Ausdruck ist der obigen Beziehung (1) noch als Factor hinzuzufügen, um auch der Grösse der Verunreinigung Rechnung zu tragen.

Dann erhalte ich:

$$\lambda = \frac{c_1(1 + c_2 p)}{\eta} \text{ oder } \lambda \cdot \eta = c_1(1 + c_2 p).$$

Mit Worten: Falls obige Annahmen richtig sind, dann muss, wenn ich für eine Reihe von Mischungen die Producte  $\lambda \cdot \eta$  bei constanter Temperatur bilde und dieselben in ein Coordinatennetz als Ordinaten mit  $p$  als Abscissen eintrage, innerhalb der Gehalte 0° und 46 Proc. eine Gerade entstehen. Die Möglichkeit, diese Curve zu construiren, liegt nun in der That für die Temperatur 10° vor, für welche Poiseuille<sup>1)</sup> die Reibungscoëfficienten einer Anzahl Mischungen von Wasser und Alkohol bestimmt hat. Der Gang der Reibungscoëfficienten ist ein einfacher: bei 46° Gewichtsproc., dem Maximum der Contraction, tritt auch ein Maximum der inneren Reibung ein, von hier aus nimmt dieselbe nach geringeren und stärkeren Concentrationsgraden stetig ab. In Fig. 10 ist die Curve mit der Bezeichnung  $\lambda \cdot \eta$  gezeichnet, um zu zeigen, dass sie erheblich von einer Geraden abweicht.

Schon diese Thatsache deutet darauf hin, dass die Annahme, auf die wir bei obiger Betrachtung fussten, nicht richtig ist, nämlich, dass die Mischungen von Wasser und Alkohol Isolatoren sind.

Dass es in der That speciell die Mischung beider Flüssigkeiten ist, die die Leitungsfähigkeit modificirt, sieht man deutlich, wenn man für die Alkoholgehalte, die den drei singulären Punkten der Leitungsfähigkeitscurve entsprechen, ausrechnet, in welchem Zahlenverhältniss die Wasser- und

1) Poiseuille, Pogg. Ann. 58. p. 437. 1843.

Alkoholmoleculë zu einander stehen. Für das erste Maximum lässt sich wegen der starken Verdünnung ein bestimmtes Zahlenverhältniss nicht angeben. Das Minimum fällt ungefähr auf 30 Proc. Ziemlich genau auf die Stelle fällt der Gehalt einer Mischung aus einem Molecul Alkohol und 6 Moleculen Wasser, nämlich auf 29,9 Proc. Noch auffallender ist das Zusammentreffen des zweiten Maximums mit einem einfachen molecularen Mischungsverhältniss. Zufällig fällt eine direct untersuchte Lösung von 83,4 Proc. mit dem Maximum der Leitungsfähigkeit zusammen und fast auf die gleiche Zahl, nämlich 83,6 Proc., fällt das einfache Mischungsverhältniss von einem Molecul Wasser auf 2 Moleculë Alkohol. Besonders dieses letztere Zusammentreffen halte ich für bedeutsam, es weist mit ziemlicher Sicherheit auf die Thatsache hin, dass wir es bei den Mischungen von Wasser und Alkohol mit Hydratbildungen zu thun haben, also mit wirklichen chemischen Verbindungen, die theils eine grössere, theils eine kleinere Leitungsfähigkeit besitzen, als die Constituenten. Das Minimum der Leitungsfähigkeit  $\lambda_0$  bei 30 Proc. liegt nämlich weit tiefer als die Leitungsfähigkeiten meines Wassers und meines Alkohols.

Dass wir es in vorliegendem Fall mit wesentlich anderen Erscheinungen, als bei gewöhnlichen Electrolyten zu thun haben, ergibt sich aus folgendem, hierher gehörigem Umstande. Bei gewöhnlichen Electrolyten, etwa bei wässerigen Salzlösungen, welche Maxima des Leitungsvermögens bei bestimmtem Gehalte zeigen, rücken die Maxima mit wachsender Temperatur nach höheren Gehalten fort, in unserem Falle aber coincidiren die Maxima und Minima bei 0 und 15° ziemlich scharf und sind also an den speciellen Gehalt gebunden.

Ich will schliesslich noch einen Punkt berühren, nämlich den von Grotthian in seiner oben citirten Arbeit gefundenen Parallelismus zwischen dem Temperaturcoefficienten der Fluidität (reciproker Werth des Reibungscoefficienten) und Leitungsfähigkeit. Zu einem Vergleich stehen mir nur 3 Zahlen aus der ebenfalls oben citirten Abhandlung von C. Stephan zur Verfügung. Ich stelle in folgender Tabelle

dieselben mit den aus meinen Versuchen sich ergebenden Temperaturcoefficienten derselben Lösungen zusammen.

Tabelle IV.

Procent- gehalt	$\frac{\Delta f_{18}}{f_{10}}$	$\frac{\Delta \lambda_{18}}{\lambda_{10}}$
35,1	0,0408	0,0377
49,0	0,0403	0,0355
70,0	0,0380	0,0290

Man erkennt allerdings qualitativ einen Parallelismus in beiden Reihen und eine Uebereinstimmung in der Grössenordnung, allein zu einem genaueren Zusammenhalt beider Grössen wären ausführlichere Fluiditätsbestimmungen nöthig.

### VIII. *Ueber das electrische Leitungsvermögen und den Temperaturcoefficienten des festen Quecksilbers; von C. L. Weber.*

(Aus dem phys. Laboratorium der technischen Hochschule zu München.)

Die umfassenden Untersuchungen, welche A. Matthiessen vor nahezu 25 Jahren über das Leitungsvermögen der Metalle und ihrer Legirungen durchgeführt hat, ergaben als Resultat, dass sich die Metalle in 2 Gruppen ordnen lassen, sodass die der ersten Gruppe, wenn unter sich legirt, die Electricität im Verhältniss ihrer relativen Volumina leiten, während die der zweiten Gruppe, wenn unter sich oder mit Metallen der ersten Gruppe legirt, eine Leitungsfähigkeit zeigen, welche stets kleiner ist als die, welche sich aus dem Verhältniss ihrer Bestandtheile berechnen lässt.<sup>1)</sup>

Unter diese Eintheilung fügten sich alle von Matthiessen untersuchten Legirungen mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers. W. Siemens<sup>2)</sup> versuchte, diese Abweichung der Quecksilberlegirungen dadurch zu erklären, dass er annahm, es sei ihre Leitungsfähigkeit gleich der

1) Matthiessen, Pogg. Ann. 110. p. 190. 1860.

2) W. Siemens, Pogg. Ann. 113. p. 96. 1861.