

an der Krystallstructur theilnimmt. Die Möglichkeit dieses Verhaltens, für das uns eine Analogie nicht bekannt ist¹⁾, haben wir in unserer ersten Mittheilung übersehen; dass der Quarz nur in der Richtung seiner Hauptaxe Leitung zeigt, schien uns zu beweisen, dass eine fremde Beimengung die Leitung nicht verursache. Wir sind dadurch in eine fehlerhafte Deutung der Thatsachen verfallen, und die von uns angeführten Analogien (§ 16 der ersten Mittheilung) treffen nicht zu.

Eine Verallgemeinerung der in diesem Aufsatz enthaltenen Schlüsse wird erst möglich sein, wenn noch andere Körper, die sich ähnlich wie der Bergkrystall verhalten, aufgefunden sind.

Freiburg i. Br., im April 1888.

VI. Ueber scheinbar feste Electrolyte; von B. v. Tietzen-Hennig.

Mischt man Gyps oder Gelatine mit Salzlösungen und lässt das Gemenge erstarren, so erhält man electrolytische Leiter der Electricität, welche in den von W. v. Beetz²⁾ und anderen construirten Trockenelementen praktisch verwerthet sind, und in welchen der electrolytische Process jedenfalls ganz ähnlich wie bei einer wässerigen Lösung desselben Salzes verläuft.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob man es hier mit festen Electrolyten zu thun hätte.

Es bietet sich indessen von vornherein auch eine andere Auffassung der Sache als möglich dar: die angewandte Salzlösung könnte in tropfbarflüssigem Zustande oder als solche in diesen Präparaten enthalten sein.

Für die Richtigkeit der letzteren Auffassung sprechen

1) Anmerk. b. d. Corr. Gleichwohl kann, wie uns kürzlich mitgetheilt wurde, eine Analogie in der von de Sénarmont entdeckten Thatsache gefunden werden, dass gewisse Krystalle durch Beimengung gewisser Farbstoffe dichroitisch werden.

2) W. v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 402. 1884. Paul Guérin, Cosmos N. S. 1. p. 470. 1885.

folgende, aus der nachstehenden Untersuchung sich ergebende Resultate:

1) Man kann die angewandte Salzlösung aus den Präparaten herauspressen.

2) Der Temperaturcoefficient des electrolytischen Widerstandes solcher Präparate ist im allgemeinen gleich dem Temperaturcoefficienten der Salzlösung, welche zur Herstellung derselben angewandt wurde.

3) Stellt man eine Reihe von Präparaten aus Salzlösungen mit wachsender Concentration her, sodass der Bruchtheil der Raumeinheit, welcher von der Salzlösung erfüllt ist, für die verschiedenen Präparate ungefähr derselbe ist, so findet man ein Maximum des electrolytischen Leitungsvermögens, das derjenigen Concentration zu entsprechen scheint, für welche auch die Salzlösung ein Maximum des electrolytischen Leitungsvermögens zeigt.

Auf Grund dieser Thatsachen betrachten wir diese Präparate als heterogene¹⁾ Körper, welche leitende und nichtleitende Substanz nebeneinander enthalten, und nennen sie scheinbar feste Electrolyte.

Was nun die innere Constitution dieser scheinbar festen Electrolyte betrifft, so kann man sich vorstellen, dass die nichtleitende Substanz in Form kleiner Körperchen in der leitenden Masse enthalten ist. Hat die nichtleitende Masse Kugelgestalt, und ist der Abstand der Kugeln gross gegen ihren Halbmesser, also das Volumen der leitenden Substanz λ dividirt durch das Gesamtvolumen $\lambda + \iota$ (wo ι das Volumen der nichtleitenden Substanz bedeutet) $\lambda/(\lambda + \iota) = v$ von Eins nicht zu sehr verschieden, so ist nach Maxwell²⁾ das specifische Leitungsvermögen κ des Präparates:

$$(1) \quad \kappa = \kappa' \frac{2v}{3 - v},$$

wo κ' das Leitungsvermögen der leitenden Masse, also der angewandten Salzlösung bedeutet.

1) Vgl. F. Kohlrausch, Vortrag gehalten in d. Sitzung d. electro-techn. Vereins. Berlin, 29. März 1887.

2) Maxwell, Electricität und Magnetismus. 1. p. 314 u. 456. Uebers. von Weinstein.

Ist v von Eins erheblich verschieden, so erhält man nach Maxwell eine complicirtere Formel, und es hängt das Verhältniss κ/κ' von der Anordnung der Kugeln ab.

Formel (1) gibt für κ einen grösseren Werth, als die Beobachtung, wobei die Differenzen 5 bis 30 Proc. betragen, und zwar sind dieselben um so grösser, je mehr v von der Einheit abweicht. Möglicherweise rühren die Differenzen daher, dass das Volumen der nichtleitenden Substanz in den Präparaten zu gross ist. In der That, wenn man Sand mit Salzlösung durchtränkt, so erhält man einen Körper, welcher jedenfalls als leitende Substanz mit eingebetteten, nichtleitenden Körperchen zu betrachten ist; auch in diesem Falle ergab sich eine Abweichung des nach Formel (1) berechneten κ von der Beobachtung in demselben Sinne, wie bei den Gypspräparaten, und zwar eine grössere von 30 bis 40 Proc.; dementsprechend war auch das v des Sandpräparates erheblich mehr als bei den anderen Präparaten von Eins verschieden. Möglicherweise würde man daher, wenn man die beschränkenden Voraussetzungen der Formel (1) fallen lässt, zu einem die Beobachtungen genügend darstellenden Ausdrucke gelangen.

Die Theorie der Diffusion der Salzlösung in solchen Präparaten liegt der Theorie der electrolytischen Leitung sehr nahe, wie aus der folgenden Betrachtung hervorgeht.

Die electrische Potentialfunction V genügt im Inneren der leitenden Masse der Differentialgleichung $\Delta V = 0$, an der Oberfläche der nichtleitenden Substanz der Bedingung $\partial V / \partial n = 0$, wo n die Normale zur Oberfläche ist. Dieselben Gleichungen gelten für den Fall des stationären Diffusionsstromes, wenn man unter V die Concentration (Salzmenge in der Volumeneinheit) versteht.

Für den Fall des stationären Diffusionsstromes ist daher die Concentration V dieselbe Function der Coordinaten, wie für den Fall des stationären electrischen Stromes die Potentialfunction V bei gleichen Grenzbedingungen für V . Wenn nun die Anzahl der nichtleitenden Körperchen in dem Raumelement sehr gross ist, so können V und seine Derivirten als stetige Functionen der Coordinaten betrachtet werden.

Ist ferner bezüglich der Anordnung der nichtleitenden Körperchen keine Richtung im Raume bevorzugt, so ist, wenn das relative Volumen der nichtleitenden Substanz nicht zu gross ist, der Electricitätsfluss pro Flächeneinheit in der Richtung x :

$$(2) \quad -\kappa \frac{\partial V}{\partial x} = -\kappa' f(v) \frac{\partial V}{\partial x},$$

worin κ das specifische Leitungsvermögen des Präparates, κ' das der leitenden Substanz und $f(v)$ eine Function der Zahl v bedeutet.

Im Falle der Diffusion ist nun nach dem Obigen die Salzmenge, welche in der Richtung x durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit hindurchgeht $= -\kappa' f(v) \cdot \partial V / \partial x$, also der Zuwachs der Salzmenge im Volumenelement $dx \cdot dy \cdot dz = d\tau$, welcher in dem Zeitelement dt eintritt: $\kappa' f(v) \Delta V dt d\tau$.

Andererseits ist die Salzmenge in dem Volumenelement $d\tau V \cdot d\tau \cdot v$; daraus ergibt sich die Gleichung:

$$(3) \quad \frac{\partial V \cdot v}{\partial t} = \kappa' f(v) \Delta V \quad \text{oder} \quad \frac{\partial V}{\partial t} = \kappa' \frac{f(v)}{v} \Delta V = \kappa \cdot \Delta V,$$

worin $\kappa = \kappa' \cdot f(v) / v$.

Dieselbe Gl. (3) gilt für die Diffusion von homogenen Salzlösungen, wenn man unter κ die Diffusionsconstante versteht. Daraus folgt, dass die Diffusionsconstante κ des Präparates, berechnet aus Versuchen über die Schnelligkeit, mit welcher sich die Concentrationsdifferenzen ausgleichen, mit der Diffusionsconstante κ' der leitenden Substanz durch die Gleichung:

$$(4) \quad \kappa = \kappa' \frac{f(v)}{v}$$

zusammenhängt.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in meiner Dissertation, Freiburg 1888; im Folgenden führe ich einige numerische Belege für die ausgesprochenen Resultate an.

Da die Leitungsflüssigkeit in den Präparaten stets Zinksulfatlösung war, und als Electroden amalgamirte Zinkscheiben dienten, so war die Polarisation gering und die Widerstandsmessung leicht. Die Bestimmungen geschahen nach der Fuchs-Lippmann'schen Methode mittelst des Capillarele-

trometers in der Anordnung von Bouty.¹⁾ Die Präparate waren in Glasröhren eingeschlossen, Wasserverlust durch Paraffinpfpropfen verhütet; unter diesen Umständen hielten sich die Widerstände, welche 20 bis 30 Tage lang beobachtet wurden, constant.

Dass der Temperaturcoefficient des Widerstandes mit dem der angewandten Salzlösung nahe übereinstimmt, hat für Gyps schon v. Beetz²⁾, für Gelatine Arrhenius³⁾ nachgewiesen, und ich habe dies bestätigt gefunden.⁴⁾

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse für Gypspräparate.

Es bedeutet Z , G , W die Mengen in der Volumeneinheit von bez. Zinkvitriol (wasserfrei), Gyps und Wasser, p den Procentgehalt und s das specifische Gewicht der angewandten Lösung, v das Volumen derselben in der Volumeneinheit (s. o.), wobei jedoch in Abrechnung kommt das Wasser, welches der Gyps als Krystallwasser aufnimmt — es wurde angenommen, was zweifelhaft erscheinen kann, dass 136 Theile Gyps 36 Theile Wasser und die entsprechende Salzmenge binden, d. h. diejenige Menge, welche diesen 36 Theilen Wasser in der jeweils angewandten Salzlösung entsprechen; — ferner bedeutet $\kappa/10^7$ das specifische Leitungsvermögen des Präparats bezogen auf Quecksilber und berechnet aus den auf 18° reducirten, nach obiger Methode gemessenen Widerständen; κ_1 ist das κ vermindert um das specifische Leitungsvermögen des Gypses, wenn er mit destillirtem Wasser angerührt ist; dasselbe beträgt 0,8 bei 18° in den Einheiten von κ ; κ' ist das in denselben Einheiten gegebene specifische Leitungsvermögen der angewandten Lösung nach F. Kohlrausch; endlich bedeutet κ_1 ber. das nach der Maxwell'schen Theorie berechnete Leitungsvermögen des Präparats; dieses wird verglichen mit dem Leitungsvermögen der leitenden Substanz κ_1 ; die Differenz beider Werthe ist in der Columne in Procenten von κ_1 ber. unter Δ angegeben.

1) Bouty, Compt. rend. 98. p. 140, 362. 1884.

2) v. Beetz, Wied. Ann. 26. p. 20. 1885.

3) Arrhenius, Rep. of the Brit. Assoc. 1886. p. 347.

4) v. Tietzen-Hennig, Dissert. Freiburg 1888. p. 14.

Gypsversuche.

Nr.	Z	G	w	p	s	v	z	α_1	α'	α_1/α'	α_1 ber.	Δ
I	0,021	0,577	0,738	2,81	1,030	0,585	5	4,2	10,1	0,42	5,04	20
II	0,044	0,570	0,769	5,49	1,058	0,617	8,5	7,65	19,2	0,40	10,0	23
III	0,098	0,565	0,782	11,1	1,121	0,638	14,3	13,5	32,0	0,42	17,3	22
IV	0,114	0,536	0,758	13,1	1,145	0,617	16,3	15,5	35,6	0,44	18,5	16
V	0,155	0,518	0,774	17,6	1,203	0,637	18,2	17,4	41,1	0,42	22,2	22
VI	0,292	0,457	0,778	27,3	1,342	0,675	22,6	21,8	42,6	0,51	25,1	13
VII	0,368	0,448	0,794	31,7	1,408	0,713	20,5	19,7	38,3	0,51	23,9	16
VIII	0,411	0,455	0,831	33,1	1,429	0,757	18,8	18,0	35,7	0,504	24,2	25
IX	0,090	0,678	0,814	9,95	1,107	0,635	11,4	10,6	30,0	0,35	16,2	35
X	0,090	0,588	0,906	11,0	1,120	0,738	12,0	11,2	32,0	0,35	20,8	46
XI	0,096	0,482	0,867	10,0	1,108	0,741	14,5	13,7	30,1	0,46	19,5	30
XII	0,129	0,704	0,767	14,4	1,161	0,583	14,7	13,9	37,9	0,37	18,3	33
XIII	0,121	0,560	0,812	12,9	1,143	0,670	16,4	15,6	35,2	0,44	20,4	24
XIV	0,113	0,397	0,865	11,5	1,126	0,760	17,5	16,7	32,7	0,51	22,2	25

Man sieht, dass der berechnete Werth erheblich von dem beobachteten abweicht. Ebenso ist ersichtlich, dass ein Maximum für z zwischen V und VI eintritt. Um die Concentration, welcher dieses Maximum entspricht, genauer zu untersuchen, wurden vier gleiche Röhren mit einem Brei von 75 g Zinkvitriollösung und 50 g Gyps gefüllt, und zwar hatte die Zinkvitriollösung einen Gehalt bei 1. von 16,5, bei 2. von 20, bei 3. von 23,5, bei 4. von 27 Proc. Die Widerstände betragen der Reihe nach 320, 292,1, 313, 346,4; es liegt also das Minimum des Widerstandes und dementsprechend das Maximum des spezifischen Leitungsvermögens hier zwischen 1 und 3 (20 Proc.), und zwar eher nach 3, als nach 1 zu, während für die Lösungen 3 selbst das Maximum hat. Die Ursache dieser Abweichung kann in der Bindung von Wasser durch den Gyps gefunden werden.

Im übrigen ergibt sich das spezifische Leitungsvermögen des Präparats von dem Salzgehalt bedeutend, von dem Gypsgehalt nur wenig abhängig.

Die Daten für die Gelatinepräparate enthält die folgende Tabelle. Es waren hier dieselben Gesichtspunkte massgebend, wie oben bei den Gypspräparaten; es mussten sich jedoch die Versuche auf Präparate mit geringerem Salz-

gehalt beschränken, da concentrirtere Salzlösungen nicht mehr genügend Gelatine annahmen.

Infolge dessen konnte hier auch nicht die bei den Gypspräparaten beobachtete Erscheinung des Maximums constatirt werden.

Gelatineversuche.

Nr.	G	Z	w	p	s	v	κ	κ_1	κ'	κ_1/κ'	κ_1 ber.	Δ
1	0,045	0,053	0,890	5,6	1,059	0,89	16,0	15,15	19,4	0,78	16,4	7
2	0,041	0,107	0,855	11,1	1,121	0,86	25,1	24,25	32,0	0,76	25,6	5
3	0,037	0,166	0,816	18,8	1,213	0,73	31,4	30,55	41,6	0,74	26,8	14
4	0,129	0,083	0,788	9,35	1,100	0,79	17,0	16,15	28,6	0,56	20,4	20
5	0,102	0,085	0,813	9,46	1,101	0,82	19,4	18,55	28,7	0,65	21,6	14
6	0,074	0,088	0,838	9,50	1,102	0,84	19,3	18,45	28,8	0,64	22,5	18
7	0,041	0,107	0,855	11,1	1,121	0,86	25,1	24,25	32,0	0,76	25,6	5
8	0,018	0,093	0,889	9,47	1,102	0,89	24,1	23,25	28,7	0,81	24,2	4
9	0,155	0,128	0,888	12,6	1,139	0,88	22,9	22,1	34,7	0,64	28,8	23
10	0,097	0,124	0,909	12,0	1,132	0,91	24,3	23,4	33,6	0,69	29,2	20
11	0,051	0,128	0,991	11,4	1,125	0,996	27,4	26,6	32,5	0,82	32,5	18

Die einzelnen Columnen haben dieselbe Bedeutung, wie bei Tabelle II; κ_1 ist erhalten, indem von κ das Leitungsvermögen eines bloß aus Wasser mit Gelatine bestehenden Präparates bei 18° 0,85 abgezogen wurde.

Die Differenzen von κ_1 und κ_1 ber. sind hier nicht mehr so gross, wie bei den Gypspräparaten; hiermit trifft der Theorie entsprechend zusammen, dass die Werthe für v auch weniger von 1 verschieden sind.

Auffallend ist bei Nr. 3 die negative Differenz, es muss dies wohl ein Beobachtungsfehler sein.

Endlich wurde Flusssand mit Salzlösung getränkt, und zwar so, dass zuerst Lösung und dann Sand und so weiter abwechselnd in das Rohr gethan wurde; es sollte dadurch vermieden werden, dass der Sand bei dem umgekehrten Verfahren einen Theil des Salzes in den obersten Schichten zurückhält. — Dieser Sand besitzt, mit destillirtem Wasser angerührt, ein neunmal so schlechtes Leitungsvermögen, wie ein Gyps-Wasserbrei.

Die Daten enthält die folgende Tabelle.

Sandversuche.

Sand	ZnSO ₄	Wasser	Sand	v	κ	κ'	κ/κ'	κ ber.	Δ
82	2,5	22,5	2,6	0,43	7,1	30,1	0,24	10,01	30
115	3,7	33,3	2,6	0,44	6,1	30,1	0,20	10,2	40

In der vierten Columnne steht das specifische Gewicht des Sandes, die Zahlen der anderen bedeuten dasselbe wie in Tabelle II und III, nur sind die Zahlen in Columnne 1, 2 und 3 nicht auf die Volumeneinheit bezogen.

Die Differenzen von κ und κ ber. sind hier wieder sehr gross; doch sind auch dementsprechend die Werthe v erheblich von 1 verschieden.

Wir haben also im Vorstehenden drei schlecht leitende Substanzen, Gelatine, Gyps, Sand, welche, mit Zinkvitriollösung gemischt, Präparate geben, deren Leitungsvermögen verglichen mit den nach der Maxwell'schen Theorie berechneten eine um so grössere Differenz ergeben (von Gelatine zu Sand aufsteigend), je mehr die Grösse v von der Einheit verschieden ist.

Die angeführten Diffusionserscheinungen wurden in folgender Weise untersucht:

Es wurde eine Reihe von Röhren, welche ungefähr 2 cm im Durchmesser und 10 cm Länge hatten, durch einen Kreistreich in zwei Hälften zerlegt; die eine Hälfte A wurde mit einem bekannten Gemenge von Gyps, resp. Gelatine und Zinkvitriollösung, die andere B mit einem Gemenge von Gyps, resp. Gelatine und Wasser gefüllt.

Das Rohr wurde vor und nach der Füllung der Hälfte A gewogen, sodass sich aus den Gewichtstheilen des Gemenges der Salzgehalt in A berechnen liess.

Es wurden zwei Reihen solcher Röhren angefertigt, die eine mit Gyps, die andere mit Gelatinegemengen. Die Mischung der Gypsröhren war in A 100 g 10procentige Zinkvitriollösung mit 75 g Gyps, in B 90 g destillirtes Wasser mit 75 g Gyps; die Mischung der Gelatinereihe war in A 400 g destillirtes Wasser und 86,74 g käuflicher Zinkvitriol oder 486,74 g 10procentige Lösung mit 28 g Gelatine, in B 400 g Wasser mit 28 g Gelatine.

Nach bestimmter Zeit, in Zeiträumen von 6—7 Tagen, wurden je zwei oder drei aus beiden Reihen in der Mitte auseinander gesprengt, einzeln die Hälften auf ihren Salzgehalt untersucht und aus diesem nach der Diffusionstheorie in bekannter Weise die Diffusionsconstante berechnet. Dabei wurde auf Rath von Hrn. Prof. Dr. Baumann, dem ich hier an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank ausspreche, das Zink als Zinksulfid auf titrimetrischem Wege mittelst einer unterschwefligsauren Natronlösung bestimmt.

Die Versuche erstreckten sich bei Gyps über 54, bei Gelatine über 56 Tage; es wurden 21 Bestimmungen der Diffusionsconstante für Gyps, 15 für Gelatine erhalten. Die Uebereinstimmung in den einzelnen Werthen ist eine sehr geringe, aber ein Gang in den Werthen, aus welchem eine mit der Zeit fortschreitende Aenderung der Diffusionsconstante hervorginge, ist nicht erkennbar. In der folgenden Tabelle sind nur die Mittelwerthe (α) aus allen für die Diffusionsconstante der beiden Präparate erhaltenen Werthen verzeichnet. Die Tabelle enthält weiter den Werth (α') der Diffusionsconstante für Zinksulfat, welcher nach Fr. Weber¹⁾ für die Versuchstemperatur (ungefähr 19°) = 0,24 gesetzt wurde; endlich den mittelst der Grössen v und $f(v) = 2v/(3-v)$ nach Gleichung (3) berechneten Werth (α ber.) der Diffusionsconstante des betreffenden Präparats.

	M i s c h u n g			α	α'	v	$\frac{f(v)}{v}$	α ber.	$\Delta\alpha$
	Gyps Gelatine	wasserfreier Zinkvitriol	Wasser						
Gypspräparat	75	10	90	0,192	0,240	0,64	0,84	0,201	4,4
Gelatinepräparat	28	48,7	438	0,209		0,93	0,97	0,232	9,0

Phys. Inst. Freiburg i. Bad.

1) F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469. 1879.