

auch diese klein gegen die Entfernung von jenem Punkte, in welchem wir den Werth des φ wissen wollen, so darf man dieses Coordinatensystem durch das frühere ersetzen.

Das Glied Φ entspricht Stosswellen.

Die ausführlichere Betrachtung dieses Falles hat blos mathematisches Interesse, und ist im ganzen so, wie das vorhergehende, auch dieses Problem zu behandeln. Führt man noch die Bedingung ein, dass eine zur yz -Ebene parallele feste Wand in der Entfernung $x = -f$ existirt, so gelangt man zu dem Probleme von zwei Kugeln, die symmetrisch um den Ruhepunkt sowie die Zinken einer Stimmgabel schwingen.

Brünn, 2. Januar 1879.

IV. *Ueber einige galvanische Eigenschaften von wässerigen Metallsalzlösungen;* *von Carl Freund.*

(Inaugural-Dissertation im Auszuge.)

1. Die folgende Untersuchung ist im Wesentlichen eine Fortsetzung der Abhandlung von G. Wiedemann, „Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule“¹⁾, welcher man die erste Kenntniss der Gesetze der „kataphorischen Wirkung des Stromes“ (nach E. du Bois-Reymond) verdankt. Da für die mitzutheilenden Versuche am Wiedemann'schen Diaphragmenapparate das galvanische Leitungsvermögen der angewandten Salzlösungen bekannt sein muss, so sollen zuerst die Resultate meiner Widerstandsmessungen kurz mitgetheilt werden.

1) Pogg. Ann. LXXXVII. p. 321. 1852. Dasselbst, sowie in Wied. Galv. I. p. 577 findet sich der vollständige Literaturnachweis über diese Phänomene.

2. Zu denselben wurde die von Paalzow¹⁾ angegebene Methode angewandt. In zwei dickwandige Gläser (6,3 cm Durchmesser, 8 cm Höhe) war nahe am Boden ein rundes Loch von etwa 1,5 cm Durchmesser gebohrt, in diese Oeffnungen wurden die beiden Enden einer Glasröhre mit Hülfe von Kautschukstopfen vollständig dicht eingesetzt. Nachdem die so durch die Röhre communicirenden Gläser mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt waren, wurde in jedes eine nicht zu poröse Thonzelle, welche eine amalgamirte cylindrische Zinkelectrode und Zinkvitriollösung enthielt, gestellt, und der Widerstand zwischen den Electroden nach der Brückenmethode mit Hülfe eines Universalwiderstandskastens von Siemens gemessen.

In der Brücke befand sich ein aperiodisches, durch einen davor aufgelegten Astasirungsmagneten nach du Bois Reymond astasirtes Galvanometer mit glockenförmigem Magneten, als Stromquelle diente ein Chromsäureelement. Der Paalzow'sche Apparat stand in einem Wasserbade, welches während der Messung umgerührt wurde; die Temperatur desselben zeigte ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer an, dessen Gefäß die Mitte der Röhre berührte.

An jeder Röhre wurden mit derselben Füllung drei Messungen bei etwa 10, 20, 30° hintereinander ausgeführt, jedoch so, dass, nachdem das Wasserbad z. B. auf nahezu 10° regulirt war, mehrere Einzelmessungen bei wenig differirenden Temperaturen mit jedesmaliger Angabe derselben notirt wurden, um dadurch eine Interpolation zu ermöglichen. Von demselben Flüssigkeitsquantum wurden stets drei Röhren von ungefähr 90, 60, 30 cm Länge gefüllt und ausgemessen. Die Lösungen wurden vorher entweder durch Auskochen oder nur mit Hülfe einer Wasserluftpumpe (die salpetersauren Salze) von Luft befreit. Nach der Messung wurde das specifische Gewicht der Füllung

1) Pogg. Ann. CXXXVI. p. 489. 1869 u. Berl. Monatsber. p. 486. 1868.

jeder Röhre mittelst einer Mohr'schen Waage (von Westphal) bestimmt. Die Electroden wurden einige Zeit vor dem Versuche nach der Vorschrift von Beetz in Zinkvitriollösung abgekocht.

3. Das Calibriren der Röhren geschah in folgender Weise: An die zu calibrirende Röhre wurde eine andere angeschmolzen, welche mit einem Glashahn versehen und am andern Ende in eine Capillarspitze ausgezogen war. Diese gesammte Röhre wurde, mit Quecksilber gefüllt, vertical vor einem Kathetometer aufgestellt, und mit dem Mikroskope desselben die Länge eines in ein Wägegläschen abgelassenen Quecksilberquantums ermittelt. Dazu wurden die Entfernungen der beiden Kuppen (vor und nach dem Oeffnen des Hahnes) von einer auf das Rohr geklebten Marke durch repetirte Messungen bestimmt; ihre Differenz gibt die Länge des abgelassenen Quecksilberquantums. Die capillare Ausflussöffnung verhinderte das Herausfallen des Quecksilbers unter dem Hahne. Ist g das Gewicht des abgeflossenen Quantums und σ das specifische Gewicht des Quecksilbers bei der Temperatur der Messung, l die Länge und q der mittlere Querschnitt des betreffenden Röhrenstückes, so ist $q = \frac{g}{\sigma \cdot l}$. Kennt man mehrere solcher Querschnitte und die Länge L der Röhre, so ist sie als aus mehreren Kegelstumpfen zusammengesetzt anzusehen, also ihr Widerstand in Quecksilber W^1 :

$$W = \sum \frac{\lambda_i}{\sqrt{q_i \cdot q_{i+1}}} = \sum \frac{\lambda_i}{\frac{1}{2}(q_i + q_{i+1})},$$

dabei ist λ_i die Höhe eines Conus, $\sum \lambda_i = L$.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Messungen, Q ist das arithmetische Mittel der Querschnitte q .

Tabelle 1.

Röhre	I	II	III	Ia	IIIa
$L(m)$	0,89895	0,59911	0,30096	0,89914	0,25888
$Q(mm^2)$	33,1198	30,5013	32,6555	28,2232	32,4882
$W(Siem.)$	0,02722	0,01967	0,00921	0,03182	0,00797

1) Nach Siemens, Pogg. Ann. CX. p. 3. 1860.

W für IIIa ist nach der von Beetz¹⁾ angegebenen Methode bestimmt. Um die spezifische Leitungsfähigkeit des Quecksilbers gleich 10^8 zu setzen, wird $W_i \cdot 10^8 = b_i$ gesetzt.

4. Ist für eine Temperatur der Widerstand der drei Röhren w_p, w_{II}, w_{III} direct gemessen, so berechnet man den specifischen Widerstand y , resp. die Leitungsfähigkeit k aus drei Gleichungen $w = \frac{1}{k} = x + by$ nach der Methode der kleinsten Quadrate unter der Annahme, dass x , der Widerstand der Zuleitung bis zu den Enden der Röhre, bei allen drei Messungen gleich ist. Die aus x, y und b rückwärts berechneten w rechtfertigen durch ihre geringe Abweichung von den beobachteten Werthen diese Annahme in genügender Weise.

Die folgenden Tabellen geben die Leitungsfähigkeit (für Temperaturen von 10 bis 30°):

$$k_t = k_0 \{1 + \alpha t + \beta t^2\}.$$

Die Concentration wird für alle Lösungen durch ihr specifisches Gewicht (bezogen auf Wasser gleicher Temperatur) bestimmt, die Angabe des Procentgehaltes (in gr wasserfreien Salzes auf 100 gr der Lösung) ist durch Analysen, welche Hr. Dr. Gissmann gütigst ausgeführt hat, controlirt, auch wurden specifische Gewichtstabellen²⁾ für den Salzgehalt der schwefelsauren Salze benutzt.

Tabelle 2.

Nr.	Concentr.	Spec. Gewicht	k_0	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^8$	k_{20°
CuSO ₄ -Lösungen.						
1.	2,79	1,0288	(68,97)	(3476)	—	(116,92)
2.	2,79	1,0288	70,94	3256	2233	117,76
3.	2,97	1,0304	71,19	3629	2037	123,44
4.	5,76	1,0619	123,34	3444,5	—193	208,21
5.	9,07	1,1046	185,81	3257	4615	310,26

1) Pogg. Ann. CXVII. p. 15. 1862.

2) Hoffmann-Schäedler, Tabellen für Chemiker. 1877.

Nr.	Concentr.	Spec. Gewicht	k_0	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^8$	k_{20^0}
Cu(NO ₃) ₂ -Lösungen.						
1.	0,806	1,0065	40,995	2803	18690	64,16
2.	1,88	1,0153	86,27	3458	2519	140,68
3.	4,06	1,0331	176,91	2907	9907	275,17
Zn(NO ₃) ₂ -Lösungen.						
1.	1,00	1,0086	54,03	2478	21957	85,56
2.	5,00	1,0421	222,29	2753	10013	353,57
ZnSO ₄ -Lösungen. 1)						
1.	4,977	1,0522	115,79	306 236	6567	189,75
2.	9,61	1,1039	183,08	344 692	2437	311,06
3.	14,44	1,1622	235,19	352 677	2866	403,78
4.	19,69	1,2318	267,33	376 810	4011	473,08
5.	22,16	1,2668	279,05	369 642	5046	490,98
6.	27,01	1,3445	257,19	390 825	17322	476,04

Um die Brauchbarkeit der von mir angewandten Modification der Paalzow'schen Methode einer directen Vergleichung mit den Messungen des Hrn. F. Kohlrausch²⁾ zu unterwerfen, wurde das Leitungsvermögen einer NaCl-Lösung und einer verdünnten Schwefelsäure bestimmt. Die Concentrationsangaben sind aus den specifischen Gewichten (bei 18° bezogen auf Wasser von 4°) berechnet.

Tabelle 3.

	Concentr.	Spec. Gewicht	t	k	k (n. Kohlr.)	Diff.
NaCl	10,08	1,0729	20,11	1201,5	1203,7	-2,2
H ₂ SO ₄	9,56	1,0634	18,24	3498,7	3498,5	+0,2

Die gute Uebereinstimmung³⁾ beweist gleichzeitig, dass die Paalzow'sche Methode auch zur Widerstandsbestimmung

1) Hierbei wurden grosse, halbcylindrische (amalgamirte) Zink-electroden direct in die mit der Lösung gefüllten Gläser gestellt.

2) Pogg. Ann. CLIV. p. 1 u. 215. 1875; Sitzungsber. d. Akad. zu München. V. p. 284. 1875, auch Pogg. Ann. CLIX. p. 233. 1876.

3) Ebenso gut stimmen die Messungen an CuSO₄ mit den neuerdings von Kohlrausch, Wied. Ann. VI. p. 20. 1879 publicirten, dagegen sind die von mir bestimmten Leitungsfähigkeiten der ZnSO₄-

sehr gut leitender Flüssigkeiten vollständig brauchbar ist, und scheint ihr besonders auch deshalb einen Platz neben der Methode von Kohlrausch mit Wechselströmen zu sichern, weil die dazu nöthigen Apparate, ein gutes Galvanometer und ein Widerstandskasten, viel leichter jedermann zugänglich sind als ein Dynamometer und ein Sinusinductor.

5. Da die von mir bestimmten Leitungsfähigkeiten der ZnSO_4 -Lösungen durchgängig um 5 Proc. grösser sind als die von Beetz¹⁾ mitgetheilten, da ausserdem die Paalzow'schen Messungen an ZnSO_4 -Lösungen²⁾ unter Berücksichtigung einer Bemerkung von Kohlrausch³⁾ ebenso eine Messung von J. Tollinger⁴⁾ mit den meinigen gut übereinstimmen, so habe ich, da auch mein Zinkvitriol chemisch rein und säurefrei war, über die Gründe dieser Differenz eine langwierige Untersuchung ausgeführt, und dabei auch das Verfahren und den Apparat unter Beibehaltung des Paalzow'schen Princip's der Messung mehrerer Röhren den Beetz'schen nachgebildet. Dadurch war ich ausserdem im Stande, Widerstände in hohen Temperaturen zu messen, ohne dass Concentrationsänderungen eintreten konnten. Aus dieser Untersuchung glaubte ich den Schluss ziehen zu müssen, dass bei den Beetz'schen Messungen in niederen Temperaturen ein Uebergangswiderstand (einer Schicht electrolytisch ausgeschiedener Gase) nicht ganz vermieden worden ist. Da derselbe mit wachsender Temperatur nach Beetz⁵⁾ abnimmt, so mussten seine Werthe in hohen Temperaturen (über 50° C.) mit den meinen übereinstimmen, wie auch die folgende Tabelle zeigt.

Lösungen etwa 2,5 Proc. grösser als die daselbst von Kohlrausch mitgetheilten.

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

2) Berl. Monatsber. p. 489. 1868.

3) Pogg. Ann. CLIX. p. 254. 1876.

4) Wied. Ann. I. p. 514. 1877.

5) l. c. p. 7.

Con- centration	Spec. Gewicht	t	k	k nach Beetz	Differenz
a) Nach Paalzow'scher Methode. ¹⁾					
20,58	1,2438	64,34	1022,92	1035,7	— 7,2
b) Nach Beetz'scher, modificirter Methode.					
9,10	1,0983	70,82	584,98	584,25	+ 0,73
—	—	57,34	519,50	521,2	— 1,7
—	—	(20,17)	(294,27) ²⁾	(281,5)	—
14,555	1,1636	62,30	765,95	752,46	+ 13,49
19,325	1,2270	79,90	1059,15	1046,0 ³⁾	+ 13,15
—	—	63,84	919,78	912,2	+ 7,6.

6. Die Druckversuche. Von den Gesetzen, welche G. Wiedemann⁴⁾ für die Fortführung der Flüssigkeiten durch Diaphragmen gefunden hat, gilt das erste, wonach sich die Flüssigkeiten alle vom positiven zum negativen Pole der galvanischen Säule bewegen, nach Beobachtungen von Quincke⁵⁾ an Alkohol und Terpentinöl in der mitgetheilten Fassung vielleicht nur für alle wässerigen Lösungen.⁶⁾

Nach einem andern Gesetze ist die Druckhöhe, welche der Fortführung der Flüssigkeit durch den Strom das Gleichgewicht hält, dem Leitungswiderstande derselben direct proportional. Dieses Gesetz ist zunächst nach Versuchen an Kupfervitriollösungen aufgestellt worden.

Zunächst wiederholte ich die Versuche mit Kupfervitriollösungen, um mir dadurch einige Erfahrung über die technische Seite der Experimente und ein Kriterium für die Brauchbarkeit meiner Beobachtungen zu verschaffen.

1) Das specifische Gewicht ist vermuthlich zu gross.

2) Nur aus der Röhre I berechnet, darum etwas zu klein.

3) Beetz' Messungen erstrecken sich bei ähnlichen Concentrationen nur bis etwa 72°.

4) Pogg. Ann. LXXXVII. p. 321. 1852.

5) Pogg. Ann. CXIII. p. 558, 563. 1861.

6) Eine im Besitze des Hrn. Prof. E. Dorn befindliche Thonzelle hat an einer sehr dünnen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eine Ueberführung im entgegengesetzten Sinne gezeigt.

7. Im wesentlichen waren meine Diaphragmenapparate von den Wiedemann'schen¹⁾ nicht verschieden. Auf eine Thonzelle (nach der Vorschrift von Wiedemann vorher mit Salzsäure ausgekocht und ausgewässert), wurde ein Stück Glasröhre von etwa gleichem Durchmesser aufgekittet, dann wurde die cylindrische Electrode hineingestellt und die Röhre durch einen Korkpfropfen, welcher allseitig mit Siegellack überzogen und mit demselben Materiale festgekittet wurde, verschlossen. Seitlich geht durch die Kittung die Zuleitung zur Electrode heraus, die Mitte des Korkes durchbohrt das Steigerrohr, woran ein horizontales Ausflussrohr sitzt. Der Verschluss mit dem Steigerrohre wurde nach jedem Versuche sofort gelöst und erst kurz vorher wieder aufgekittet. Die fertige und mit der von Luft befreiten Flüssigkeit gefüllte Ueberführungszelle wurde durch das Ausflussrohr mit einem Quecksilbermanometer durch ein übergestreiftes Stück Kautschukschlauch verbunden und das Steigerrohr oben verschlossen, indem es durch ein Stück Schlauch, welches ein Quetschhahn zusammendrückte, und ein Glasrohr verlängert wurde. Endlich wurde der Diaphragmenapparat mit der zuleitenden cylindrischen Electrode in ein Batterieglass eingesetzt und dieses ebenfalls mit der Lösung gefüllt.

Die Kupferblechelectroden wurden, um eine vollkommen metallische Oberfläche zu erhalten, vor jedem Versuche in einem Gemische von gleichen Theilen concentrirter Schwefel- und Salpetersäure blank gebeizt, die Zinkelectroden für die Zinksalzlösungen wurden stets frisch amalgamirt angewendet; als Stromquelle benutzte ich immer Daniell'sche Elemente, zur Temperaturbestimmung wieder das Geissler'sche Thermometer.

Die Strommessung geschah an einer Tangentenbussole mit Spiegelablesung, zur Angabe der Stromstärke im Weber'schen magnetischen Maasse diente die von Kohlrausch²⁾ gegebene Formel in der Form:

1) Pogg. Ann. LXXXVII. p. 339. 1852.

1) Pract. Physik p. 156. 1877.

$$J = F (1 + \psi \cdot \sin^2 \varphi) \operatorname{tg} \varphi, \quad \left(\sin \varphi = \frac{n}{2r} \right),$$

nachdem F und ψ aus den Dimensionen des Apparates berechnet waren. Die in F als Factor enthaltene Horizontalintensität des Erdmagnetismus T war an derselben Stelle am 19. Juli 1877 von Hrn. Prof. Dorn = 1,938 gefunden worden.

Bei den Versuchen mit schwefelsauren Salzen nahm, solange die Ueberführung von Flüssigkeit noch stattfand, die Stromintensität ganz regelmässig (durchschnittlich um etwa 1 Proc. der Ablenkung) zu¹⁾, sobald der stationäre Zustand eingetreten, erreichte sie ein Maximum und nahm während der Dauer desselben (mindestens 5 Minuten) wieder ab.

Die Ueberführungszellen wurden anfangs nach jedem Versuche in destillirtem Wasser ausgewässert und an der Luft getrocknet, constante Resultate ergaben sich aber erst, als die Diaphragmen nach dem Trocknen noch im Vacuum (einer Quecksilberluftpumpe) über Schwefelsäure von jeder Feuchtigkeit befreit wurden, oder auch wenn die Thonzellen vor jedem Versuche zwei Tage lang in der zu demselben dienenden Lösung belassen wurden, doch wurde es vermieden, in unmittelbarer Folge sehr differirende Concentrationsgrade anzuwenden.

Die am Manometer abgelesenen Steighöhen H entsprechen natürlich nur dann genau dem Drucke, welcher die Flüssigkeit durch das Diaphragma treibt, wenn sich die untere Quecksilberkuppe im gleichen Niveau mit der Oberfläche der äussern Füllung befindet. Sonst ist eine Correction nothwendig, welche der „Correctionshöhe“, d. i. der Niveaudifferenz zwischen der untern Kuppe und der äussern Füllung (durch einfaches Nivellement zu bestimmen), und dem specifischen Gewichte der Salzlösung direct, dem des Quecksilbers umgekehrt proportional ist.

1) Eine ähnliche Beobachtung hat schon Quincke (Pogg. Ann. CX. p. 63. 1860) gemacht.

Da während der Dauer eines Druckversuches (30 bis 50 Minuten) durch die Wanderung der Ionen nicht zu vernachlässigende Concentrationsänderungen der innern und äussern Füllung eintreten, so sind beide sofort, nachdem der stationäre Zustand constatirt war, durch rasches Auseinandernehmen des Apparates getrennt worden. Auf Grund von specifischen Gewichtsbestimmungen sind dann die Concentrationen und das Leitungsvermögen für die „ursprüngliche“ (*u*), die nach Beendigung des Versuches „innen“ (*i*) und „ausser“ (*a*) vorhandene Flüssigkeit interpolirt.

8. Die Versuche mit CuSO_4 -Lösungen. Apparat *K*.

Tabelle 5.

Nr.		Spec. Gewicht	Concen- tration	<i>J</i>	<i>H</i> mm	Temp.	<i>k</i> · 10 ⁸	$\frac{H \cdot k}{J}$	$\frac{H \cdot k}{J}$	$\frac{H \cdot k}{J}$
1.	<i>u.</i>	1,0289	2,80	2,9379	77,10	20,70	119,48	3135,6	—	—
	<i>i.</i>	1,0263	2,57	—	—	—	112,35	—	2948,4	—
	<i>a.</i>	1,0304	2,93	—	—	—	123,65	—	—	3245,0
2.	<i>u.</i>	1,0618	5,76	4,5328	74,67	21,77	215,44	3549,0	—	—
	<i>i.</i>	1,0558	5,23	—	—	—	199,18	—	3281,1	—
	<i>a.</i>	1,0602*	5,61	—	—	—	211,14	—	—	3478,2
3.	<i>u.</i>	1,1044	9,05	6,5311	68,00	22,38	325,02	3384,0	—	—
	<i>i.</i>	1,0977	8,54	—	—	—	309,38	—	3221,1	—
	<i>a.</i>	1,1080	9,33	—	—	—	333,31	—	—	3470,3
4.	<i>u.</i>	1,0312	3,01	2,8437	75,45	20,86	126,27	3350,2	—	—
	<i>i.</i>	1,0287	2,79	—	—	—	119,30	—	3165,3	—
	<i>a.</i>	1,0323	3,10	—	—	—	128,85	—	—	3418,6
5.	<i>u.</i>	1,0655	6,06	3,9243	64,80	20,05	217,68	3594,5	—	—
	<i>i.</i>	1,0605	5,63	—	—	—	204,79	—	3381,7	—
	<i>a.</i>	1,0684	6,30	—	—	—	225,06	—	—	3716,4
6.	<i>u.</i>	1,0979	8,55	4,7358	55,29	17,74	281,66	3288,5	—	—
	<i>i.</i>	1,0924	8,17	—	—	—	269,71	—	3148,9	—
	<i>a.</i>	1,1004	8,75	—	—	—	287,00	—	—	3350,8
7.	<i>u.</i>	1,0293	2,83	2,3656	64,24	14,11	104,93	2848,5	—	—
	<i>i.</i>	1,0285	2,76	—	—	—	103,01	—	2797,4	—
	<i>a.</i>	1,0307	2,96	—	—	—	108,29	—	—	2940,7
8.	<i>u.</i>	1,0291	2,82	2,7419	73,40	15,75	108,02	2892,3	—	—
	<i>i.</i>	1,0264	2,57	—	—	—	101,32	—	2712,9	—
	<i>a.</i>	1,0305	2,94	—	—	—	111,50	—	—	2985,5

Schliessen wir vorläufig Nr. 6, 7, 8 aus, so zeigt sich wirklich, dass der Wiedemann'sche Quotient constant ist, sowohl wenn man bei der Berechnung die Leitungsfähigkeit der innern, als auch wenn man die der äussern Flüssigkeit benutzt, denn man erhält für die Mitteltemperatur 21,15° C.:

$$\text{Aussen: } Q_a = \frac{H}{J} \cdot k_a = 3465,7; \text{ (mittlerer Fehler } \pm 75,5.$$

$$\text{Innen: } Q_i = \frac{H}{J} \cdot k_i = 3199,5; \text{ (mittlerer Fehler } \pm 72,3.$$

Das Wiedemann'sche Gesetz gilt also in der That für Kupfersulfatlösungen streng, aber es folgt zugleich aus Nr. 6, 7, 8 der Tabelle, dass der Quotient Q von der Temperatur nicht unabhängig sein kann. Stellt man deshalb die Q_a der Nr. 2, 3, 4, 7, 8 in der Form:

$$Q_t = Q_o (1 + \mu t)$$

dar, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$Q_t = 2265,0 \cdot (1 + 0,0232 \cdot t).$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Q_t betragen höchstens 3 Proc. ihrer Werthe, selbst für Nr. 1 und 6 übersteigen sie 5 Proc. nicht.

Das Wiedemann'sche Gesetz ist also streng so zu formuliren:

Die Druckhöhe ist für Kupfervitriollösungen von beliebigem Salzgehalte unter der Voraussetzung gleicher Temperatur der Intensität des Stromes und dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit proportional:

$$H = \text{const.} \cdot \frac{J}{k}.$$

Je nachdem man den Leitungswiderstand der innern oder äussern mittlern Concentration in Rechnung zieht, erhält man einen verschiedenen Werth der Constanten.

Dieselbe nimmt mit wachsender Temperatur zu, das Gesetz der Zunahme steht jedoch nicht genau fest.

9. Die Druckversuche mit Zn SO_4 -Lösungen. Apparat I.

Tabelle 6.

Nr.		Spec. Gewicht	Concen- tration	J	H mm	Temp.	k	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$
1.	<i>i.</i>	1,1026	9,505	4,6500	48,64	15,01	276,49	2892,1	—
	<i>a.</i>	1,1154	10,608	—	—	—	298,37	—	3121,2
2.	<i>i.</i>	1,1634	14,543	6,0334	52,30	15,60	367,27	3183,6	—
	<i>a.</i>	1,1750	15,435	—	—	—	377,41	—	3271,6
3.	<i>i.</i>	1,2299	19,557	6,4170	57,64	15,02	419,90	3771,7	—
	<i>a.</i>	1,2411	20,310	—	—	—	426,23	—	3828,5
4.	<i>i.</i>	1,2310	19,645	6,2911	58,10	15,09	420,58	3884,2	—
	<i>a.</i>	1,2407	20,213	—	—	—	426,02	—	3934,5
5.	<i>i.</i>	1,1170	10,739	5,1540	52,22	15,80	306,49	3327,5	—
	<i>a.</i>	1,1139	10,468	—	—	—	301,34	—	3053,1
6.	<i>i.</i>	1,0573	5,435	3,5634	53,38	15,50	181,35	2716,6	—
	<i>a.</i>	1,0617	5,814	—	—	—	190,54	—	2854,3
7.	<i>i.</i>	1,0567	5,381	3,7722	54,55	15,83	181,85	2623,6	—
	<i>a.</i>	1,0654	6,124	—	—	—	200,70	—	2902,2
8.	<i>i.</i>	1,0194	1,721	1,8970	52,94	15,82	66,5	1855,8	—
	<i>a.</i>	1,0223	1,993	—	—	—	76,3	—	2129,3
9.	<i>i.</i>	1,1518	13,607	5,7104	46,83	16,02	356,92	2927,0	—
	<i>a.</i>	1,1664	14,786	—	—	—	374,73	—	3073,1
10.	<i>i.</i>	1,3000	24,447	6,4963	59,43	16,10	447,65	4095,3	—
	<i>a.</i>	1,3191	25,770	—	—	—	439,62	—	4021,8
11.	<i>i.</i>	1,2250	19,164	6,4817	53,96	15,92	426,09	3547,2	—
	<i>a.</i>	1,2457	20,740	—	—	—	438,09	—	3647,0

Die Versuche folgten sich in Intervallen von je drei Tagen, nur Nr. 3 und 4 sind unmittelbar nacheinander ausgeführt. Man erkennt sofort, dass hier der Wiedemann'sche Quotient keinen constanten Werth hat, sondern mit wachsender Concentration zunimmt; am besten zeigt sich dies durch eine graphische Darstellung, es wird aber daraus auch ersichtlich, dass das Diaphragma durch das Experiment Nr. 8, welches mit sehr verdünnter Lösung ausgeführt ist, plötzlich bedeutend poröser geworden ist. Die Abhängigkeit der Werthe Q_a der Nr. 1 bis 7 vom Salzgehalte p lässt sich gut durch die Formel darstellen:

$$Q_a = 2763,65 \{1 + 0,001\,5062\,p + 0,000\,910\,98\,p^2\}.$$

Der Zweck der drei letzten Versuche (9, 10, 11) war, nachzuweisen, dass die Curve für Q für diejenige Concentration¹⁾, bei welcher Zinksulfatlösungen ein Maximum der Leitungsfähigkeit besitzen, kein Maximum hat; dass auch für keine niedrige Concentration ein Minimum existirt, scheint aus Nr. 8 zu folgen, obgleich dieser Versuch theils durch die dabei erfolgte Porositätsänderung, anderntheils durch die Interpolation des Leistungsvermögens (dasselbe ist für so geringen Salzgehalt nicht gemessen) mit einer sehr bedeutenden Unsicherheit behaftet sein mag.

Da bei allen diesen Versuchen ein Daniell als Electromotor gedient hat, bei den concentrirteren Lösungen also eine grössere Stromintensität als bei den verdünnteren angewendet ist, so ist das Gesetz der Proportionalität von Stromstärke und Steighöhe unter sonst gleichen Umständen nachträglich durch die folgende Beobachtungsreihe zu bestätigen.

Ein * in der ersten Columnne bedeutet in Tab. 7 und 8 einen Druckversuch mit CuSO_4 -Lösung mit demselben Apparate. Die Stromintensitäten entsprechen resp. einem oder zwei Daniell.

Druckversuche mit Zn SO_4 -Lösungen. Apparat I.

Tabelle 7.

(Nur äussere Concentration.)

Nr.	Spec. Gewicht	Concen- tration	J	H mm	Temp.	k	$\frac{H \cdot k}{J}$
*	1,0536	5,05	2,7802	32,25	13,98	163,65	1898,4
1.	1,1037	9,598	4,7038	35,38	16,75	290,32	2183,7
2.	1,1062	9,798	8,6788	72,09	16,50	291,78	2423,7
3.	1,1043	9,646	8,5690	67,97	16,45	288,62	2289,4
4.	1,1055	9,742	4,7923	39,80	17,20	295,31	2452,5
5.	1,1018	9,430	8,9110	70,79	16,90	287,89	2287,0
	Mittel:	9,643			16,76		2327,26
							mittlerer Fehler: $\pm 49,23$.

1) Für 16° C. bei 23,4 Proc.

Dass der Wiedemann'sche Quotient für dieselbe Concentration von der Temperatur abhängt, beweist die folgende Beobachtungsreihe:

Tabelle 8.

Apparat I. (Nur äussere Concentration.)

Nr.	Spec. Gewicht	Concen- tration	J	H mm	Temp.	k	$\frac{H \cdot k}{J}$	Dasselbe berech.
1.	1,1382	11,90	4,8867	50,33	23,16	394,03	4058,4	4066,0
2.	1,1400	12,07	4,3445	45,39	20,50	376,11	3929,5	3918,3
*	1,0329	3,18	1,9001	45,58	18,85	126,54	3035,5	—
3.	1,1268	11,51	5,0925	58,02	15,46	318,98	3634,3	3638,4

Wir erhalten hier:

$$Q_i = 2779,9 \{1 + 0,019\,98\,t\}.$$

Die daraus berechneten Q_i sind in der letzten Columnne enthalten. Es scheint beachtenswerth, dass der Temperatur-coëfficient von dem analogen für Cu SO_4 (p. 54) nicht sehr verschieden ist.

Ursprünglich aber sind die Beobachtungen der Tab. 8 ausgeführt worden, um zu ermitteln, wie sich für denselben Apparat der Quotient Q für Zn SO_4 - zu demselben für Cu SO_4 -Lösungen verhält. Dazu dient die zwischen Nr. 2 und 3 stehende Beobachtung. Die Vergleichung gibt für $18,85^\circ \text{ C.}$:

$$\text{Zn SO}_4 \quad 11,83 \text{ Proc. Salzgehalt} \quad Q_a = 3826,75$$

$$\text{Cu SO}_4 \quad 3,18 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad Q_a = 3035,5.$$

Der Quotient der beiden Q_a ist:

$$\mathfrak{Q} \left(\frac{\text{Zn SO}_4}{\text{Cu SO}_4} \right) = 1,260.$$

Ebenso ergibt sich aus Tab. 7:

$$\text{Zn SO}_4 \quad 9,64 \text{ Proc. Salzgehalt} \quad Q = 2327,26 \quad [16,76^\circ \text{ C.}]$$

$$\text{Cu SO}_4 \quad 5,05 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad Q = 1898,4 \quad [13,98^\circ \text{ C.}].$$

Der Quotient beider ist jetzt:

$$\mathfrak{Q} \left(\frac{\text{ZnSO}_4}{\text{CuSO}_4} \right) = 1,226.$$

Hätte man aber wieder eine Zinkvitriollösung von 11,83 Proc. Salzgehalt angewandt, so würde $Q(\text{ZnSO}_4)$ etwa im Verhältnisse von 315 : 305 grösser geworden sein, es würde also sein (wie früher):

$$\mathfrak{Q} \left(\frac{\text{ZnSO}_4}{\text{CuSO}_4} \right) = 1,266.$$

Es nähert sich also $Q(\text{ZnSO}_4)$ mit abnehmender Concentration einer untern Grenze, welche für dasselbe Diaphragma gleich $Q(\text{CuSO}_4)$ ist.

Wir haben also die Sätze:

1) Für Druckversuche mit Zinksulfatlösungen ist der Quotient $Q = \frac{Hk}{J}$ eine Function des Salzgehaltes, dergestalt, dass er mit demselben stets zunimmt.

2) Derselbe Quotient ist für ein und dieselbe Concentration eine Function der Temperatur, er nimmt auch mit wachsender Temperatur zu.

3) Für unendlich abnehmenden Salzgehalt nähert sich der Quotient $Q(\text{ZnSO}_4)$ einer untern Grenze, welche für dasselbe Diaphragma gleich $Q(\text{CuSO}_4)$ (bei derselben Temperatur?) ist.

Der letzte Satz besitzt nicht den gleichen Grad von Evidenz, wie die beiden ersten, aber doch eine so grosse Wahrscheinlichkeit, dass er ohne Bedenken formulirt werden durfte.

10. Mit Zinksulfatlösungen habe ich auch Ausfluss- oder Ueberführungsversuche ausgeführt, welche ich hier anhangsweise mittheile. Für dieselben wurde an das seitliche Ausflussrohr des Apparates ein rechtwinklig nach unten gebogenes Rohr angesetzt, welches genau im Niveau der äussern Füllung capillar endete. Zur Strommessung diente auch hier die Tangentenbussole, als Stromquelle wieder ein Daniell. Die in einer gewissen Zeit, welche

mit einer Secunden schlagenden Uhr bestimmt wurde (meist etwa 5, bei zäherer Flüssigkeit 10 Minuten), ausgeflossene Menge wurde in einem verschliessbaren Gläschen gewogen und daraus die in der Secunde ausgeflossene Menge (in Milligrammen) M berechnet; V ist das entsprechende Volumen.

Die Tabelle 9 enthält die Mittelwerthe von je drei, mit einer Füllung nacheinander ausgeführten Versuchen.

Tabelle 9.

Salz- gehalt	Temp.	$\frac{V}{J}$	k	$\frac{Mk}{J}$	f_{18}	$\frac{Vk}{J}$	Dasselbe berechnet
9,22	16,74	0,2747	281,7	85,10	0,8365	73,38	72,91
14,42	17,91	0,1686	386,2	75,58	0,6294	66,63	66,76
17,76	17,88	0,1442	431,2	75,37	0,5080	62,17	63,15
25,72	18,14	0,1221	468,2	75,33	0,2858	57,17	56,54

In niederen Concentrationen nehmen die in gleichen Zeiten durch gleiche Stromintensitäten übergeführten Mengen mit abnehmendem Salzgehalte rascher zu als die Leitungswiderstände (ebenso wie G. Wiedemann für CuSO_4 durchweg gefunden), sodass der Quotient $\frac{M \cdot k}{J}$ mit wachsender Concentration abnimmt, bei höherem Salzgehalte aber erscheint derselbe für ZnSO_4 innerhalb weiter Grenzen (14—26 Proc.) nahezu constant.

Dass die innere Reibung der Flüssigkeiten mit der galvanischen Ueberführung in Beziehung steht, wie schon G. Wiedemann angenommen, scheint daraus zu folgen, dass der Quotient $\frac{V \cdot k}{J}$ sich als lineare Function der Fluidität f_{18} (eine dem reciproken Reibungscoefficienten proportionale Zahl) darstellen lässt; setzt man $\frac{Vk}{J} = V(f)$, so ergibt sich:

$$V(f) = 48,05 \{ 1 + 0,6186 f \}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe von $V(f)$ differiren im Maximum nur um 1,5 Proc. gegen die beobachteten.

11. Die Druckversuche mit salpetersauren Salzlösungen bereiten einige Schwierigkeit, weil die Nitate schon in sehr verdünnter Lösung ein viel besseres Leitungsvermögen zeigen und darum leichter (bei grösserer Stromstärke unter Gasentwicklung an der Kathode) electrolysirt werden, als die Sulfate, auch die Diaphragmen stärker angreifen. Für diese Versuche, bei denen in der Regel im Innern des Diaphragma eine bedeutende Verdünnung eintritt, geht für $Q_i = \left(\frac{Hk}{J}\right)_i$ offenbar jede Gesetzmässigkeit verloren, man braucht nur den Verlauf des Experiments zu beschleunigen oder zu verlangsamen, je nachdem man einen grossen oder kleinen Werth von Q_i erhalten will. Die innere Lösung spielt überhaupt für die Ueberführungsversuche jedenfalls nur die Rolle einer, ich möchte sagen, flüssigen Electrode, und die Gesetzmässigkeiten sind nur noch im Quotienten Q_a zu suchen, denn mit dem Salzgehalte der äussern Concentration oder einem sehr wenig davon verschiedenen tritt die Flüssigkeit in die Poren des Diaphragmas ein.

Da bei meinen eigenen Beobachtungen an Kupfernitratlösungen die specifischen Gewichtsbestimmungen fehlten, und sonstige Bedenken gegen dieselben vorlagen, so bin ich Hrn. Prof. Dr. E. Dorn für die Erlaubniss, die folgende, von ihm ausgeführte Beobachtungsreihe mittheilen zu dürfen, zu besonderem Danke verpflichtet.

Apparat II. Druckversuche mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen. (Beob. Hr. Prof. Dr. Dorn.)

Tabelle 10.

Nr.		Spec. Gewicht	Concen- tration	Temp.	H	J	k	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$
1.	<i>u.</i>	1,0065	0,806	20,64	31,93	1,2359	67,98	1756,4	—	—
2.	<i>u.</i>	1,0153	1,878	20,58	22,45	2,5517	148,59	1307,3	—	—
3.	<i>u.</i>	1,0331	4,060	20,87	10,74	3,9698	291,86	789,6	—	—
	<i>i.</i>	1,0275	3,372	—	—	—	246,98	—	668,2	—
	<i>a.</i>	1,0356	4,367	—	—	—	311,89	—	—	843,8

Nr.		Spec. Gewicht	Concen- tration	Temp.	H	J	k	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$
4.	<i>u.</i>	1,0153	1,878	21,18	18,78	2,5330	150,44	1112,8	—	—
	<i>i.</i>	1,0102	1,252	—	—	—	102,77	—	761,9	—
	<i>a.</i>	1,0173	2,124	—	—	—	166,57	—	—	1234,9
5.	<i>u.</i>	1,0065	0,806	21,98	27,02	1,3355	69,96	1415,4	—	—
	<i>i.</i>	1,0048	0,597	—	—	—	53,80	—	1088,5	—
	<i>a.</i>	1,0071	0,879	—	—	—	75,66	—	—	1530,7

Für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nimmt also der Wiedemann'sche Quotient mit wachsendem Salzgehalte rasch ab, und zwar lässt sich Q_a aus Nr. 3, 4, 5 gut durch die lineare Function darstellen:

$$Q_a = 1680,54 \{1 - 0,115\,622 \cdot p\}.$$

Die Versuche der folgenden Tabelle, welche zu meinen ersten gehören, sind weniger dazu da, die Abnahme mit dem Salzgehalte nochmals zu zeigen; viel wesentlicher scheint es mir, dass durch die Nr. 3, 4 und 8, 9 das Gesetz der Proportionalität von Stromstärke und Steighöhe auch für ein salpetersaures Salz in Lösung bestätigt wird.

Apparat I. Druckversuche mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen.

Tabelle 11.

(Nur ursprüngliche Concentration.)

Nr.	Salz	Concen- tration	Tem- peratur	H	J	k	$\frac{Hk}{J}$
1.	Cu SO_4	2,79	15,50	144,27	4,0850	107,12	3783
2.	Cu SO_4	2,79	15,25	72,65	2,0247	106,53	3822
3.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4,06	15,00	16,20	4,3428	258,00	962
4.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4,06	15,65	28,50	7,8935	261,69	944
5.	Cu SO_4	2,79	13,90	63,24	1,7158	103,35	3809
6.	Cu SO_4	2,79	14,00	120,32	3,2701	103,58	3811
7.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1,88	13,10	41,70	1,8735	125,72	2798
8.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,806	10,30	52,30	0,7733	53,64	3628
9.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,806	10,35	64,84	1,0643	53,71	3474
10.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1,88	9,40	38,90	1,6098	114,49	2767

Ausserdem aber beweisen die Zahlen dieser Tabelle, dass die obere Grenze, welche der Quotient Q mit abnehmendem Salzgehalte erreicht, mit dem Werthe desselben, welcher sich für Cu SO_4 -Lösungen an demselben Apparate ergibt, nahezu übereinstimmt. Man vergleiche dazu Nr. 5, 6 mit 8 und 9.

Druckversuche mit $\text{Zn (NO}_3)_2$ -Lösungen. Apparat K .

Tabelle 12.

Nr.		Spec. Gewicht	Concen- tration	Tem- peratur	H	J	k	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$
1.	<i>i.</i>	1,0080	0,93	15,85	19,14	0,9024	73,60	1561	—
	<i>a.</i>	1,0084	0,98	—	—	—	76,47	—	1622
2.	<i>i.</i>	1,0172	2,02	17,20	32,81	5,2158	154,81	974	—
	<i>a.</i>	1,0220	2,60	—	—	—	193,50	—	1217
3.	<i>i.</i>	1,0305	3,62	17,10	16,62	6,0947	256,65	700	—
	<i>a.</i>	1,0374	4,43	—	—	—	303,70	—	828
4.	<i>i.</i>	1,0192	2,23	17,30	29,74	4,4070	171,54	1158	—
	<i>a.</i>	1,0201	2,42	—	—	—	178,80	—	1207
5.	<i>i.</i>	1,0073	0,84	16,90	46,13	2,6922	70,27	1204	—
	<i>a.</i>	1,0087	1,01	—	—	—	80,80	—	1384
6.	<i>i.</i>	1,0429	5,10	14,90	8,32	4,1812	309,75	617	—
	<i>a.</i>	1,0466	5,54	—	—	—	357,30	—	711

Aus Nr. 1—5 folgt dieselbe rasche Abnahme des Wiedemann'schen Quotienten mit wachsender Concentration für $\text{Zn (NO}_3)_2$, wie für $\text{Cu (NO}_3)_2$ -Lösungen, denn derselbe ist auch hier durch die lineare Function darzustellen:

$$Q_a = 1700,2 \{1 - 0,115\,345 \cdot p\}.$$

Eine gute Controle gibt Nr. 6; dieser Versuch ist längere Zeit vor den übrigen ausgeführt worden: um

dabei eine messbare Steighöhe zu bekommen, war auch das Manometer mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt.

Als Resultat der Druckversuche mit den salpetersauren Salzlösungen haben wir die Sätze:

1) Unter sonst gleichen Umständen ist die Steighöhe der Stromstärke proportional. — Nur für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bewiesen.

2) Mit zunehmendem Salzgehalt nimmt der Quotient $\frac{Hk}{J}$ rasch ab und ist innerhalb der beobachteten Grenzen eine lineare Function der Concentration, wenn die Concentration und Leitungsfähigkeit der Lösung an der Anode am Ende des Experiments in Anrechnung gebracht wird.

3) Der Concentrationscoëfficient des Wiedemann'schen Quotienten ist für die beiden untersuchten Nitrate gleich und hat den Werth 0,1155.

4) Der Quotient $\frac{Hk}{J}$ nähert sich mit abnehmendem Salzgehalte einer obern Grenze, welche mit dem Werthe von $\frac{Hk}{J}$ für CuSO_4 -Lösung an demselben Apparate zusammenfällt. — Nur für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bewiesen.

12. Bemerkungen über das galvanische Leistungsvermögen der Salze in Lösung. Anschliessend an die älteren Arbeiten von Kohlrausch¹⁾ soll die aus der Gleichung:

$$k_{18} = \alpha p - \alpha' p^2$$

zu berechnende „specifische Leitungsfähigkeit der Salze“ α und ihr moleculares Leistungsvermögen“ $A\alpha$ (A ist das Moleculargewicht) für die früher behandelten Salze mitgetheilt werden. Hinzugefügt sind einige von Kohlrausch entlehnte Zahlen.

1) Pogg. Ann. CLIV. p. 235. 1875. ibid. CLIX. p. 267. 1876, seitdem neu erschienen: Wied. Ann. VI. p. 1 u. 145 ff. 1879.

	<i>A. x</i>		<i>A. x</i>
H ₂ SO ₄	0,0406	HCl	0,0323
CuSO ₄	0,00690	HNO ₃	0,0334
ZnSO ₄	0,00687	Cu(NO ₃) ₂ . . .	0,0152
MnSO ₄ ¹⁾ . . .	0,00717	Zn(NO ₃) ₂ . . .	0,0162
Al ₂ (SO ₄) ₃ ²⁾ . .	0,01313		

Man ersieht hieraus, dass die *Ax* der Salze nahezu Multipla derjenigen der Säuren sind, sodass sich die folgenden Sätze nahezu bestätigt finden:

1) Das moleculare Leitungsvermögen (der Haloid-salze der alkalischen Erden ³⁾ und) der Nitrate von Cu und Zn ist halb so gross als das der Wasserstoffsäuren ⁴⁾ und der Salpetersäure.

2) Das moleculare Leitungsvermögen der Schwefelsäure ist sechsmal so gross als das der schwefelsauren Salze, welche ein zweiwerthiges Metall enthalten, und dreimal so gross als das (der schwefelsauren Salze, welche ein einwerthiges Metall enthalten und) der schwefelsauren Thonerde.

Wie weit diese Sätze richtig sind, welche Berichtigungen sie zu erfahren haben und inwieweit sie verallgemeinert werden dürfen, zeigt am besten eine kürzlich von Kohlrausch mitgetheilte Tabelle.⁵⁾

Wenn aber die Ansicht richtig ist, dass wesentlich bestimmend für den Werth des molecularen Leitungsvermögens eines (schwefelsauren) Salzes nur die Säure, das Moleculargewicht des Salzes und die Werthigkeit des Metalles in demselben ist, so wird man versucht sein, anzunehmen, dass die moleculare Leitungsfähigkeit auch für mehrgliedrige Atomcomplexe — speciell für Doppelsalze — durch die ihrer Bestandtheile bestimmt sein muss. Die nächste Hypothese ist die, dass *Ax* für ein Doppelsalz

1) Aus einer Widerstandsbestimmung einer Lösung von 1,578% linear ($k = xp$) berechnet.

2) Aus Svenson, Inaug.-Diss. Lund 1877. p. 13 berechnet.

3) Pogg. Ann. CLIV. p. 236. 1875.

4) cf. Pogg. Ann. CLIX. p. 267. 1876.

5) Wied. Ann. VI. p. 157. 1879. Tabelle IX.

gleich der Summe der Az der beiden dasselbe constituirenden einfachen Salze sei. Zur Prüfung dieser Ansicht dienen die Leitungsfähigkeitsbestimmungen von Alaunen, welche von Svenson¹⁾ ausgeführt sind.

Nach unserer Hypothese wäre für die Alaune, z. B. für Natronalaun:

$$Az[\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = Az[\text{Na}_2\text{SO}_4] + Az[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$$

oder nach früheren Sätzen:

$$Az[\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 2 \cdot Az[\text{Na}_2\text{SO}_4] \quad \text{oder:}$$

$$Az[\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 4 \cdot Az[\text{ZnSO}_4]$$

Man vergleiche dazu die folgende Tabelle. Da die Curven der Alaune im Anfange nahezu gerade Linien sind, so ist für mehrere niedere Concentrationsgrade z nur aus der Gleichung $k = z \cdot p$ berechnet und aus mehreren Werthen von z das Mittel genommen.

Salz	Constitution (ohne Krystallwasser)	Az	Temp.	$4 \cdot Az\{\text{ZnSO}_4\}$
Kalialaun	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,02475	15 ⁰	0,02480
„		0,02563	16 ⁰	0,02494
Natronalaun	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,02404 ²⁾	15 ⁰	0,02480
Ammoniakalaun . .	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,02527	16 ⁰	0,02494
Eisenammoniakalaun	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,02450	15 ⁰	0,02480
Kalichromalaun (grün)	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,02660	17 ⁰	0,02508
„ (roth)		0,02520	15 ⁰	0,02480

Die aufgestellte Hypothese ist damit in befriedigender Weise bestätigt, es gilt also der Satz:

Das moleculare Leitungsvermögen ist für die schwefelsauren Doppelsalze (Alaune) nahezu constant und in den controlirten Fällen gleich der algebraischen Summe desselben Leitungsvermögens der sie constituirenden einfachen Salze.

1) Inaug.-Diss. Lund 1877. Beibl. II. p. 46. (Die Alaune sind bekanntlich in ihren Lösungen dissociirt. Die Red.)

2) Auf gewöhnliche Weise aus $k = zp - z'p^2$ berechnet.

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

Breslau, Februar 1879.

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

In seiner Inauguraldissertation¹⁾ „über einige galvanische Eigenschaften der wässerigen Metallsalzlösungen“ hat Hr. Dr. C. Freund in Breslau Untersuchungen veröffentlicht, welche er über das electriche Leitungsvermögen solcher Lösungen nach Paalzow's Methode ausgeführt hat. Er kommt dabei zu dem Ergebnisse, dass die von ihm für das Leitungsvermögen von Zinkvitriollösungen gefundenen Zahlen von denen, welche ich vor siebzehn Jahren bekannt gemacht habe²⁾, durchgehends um etwa 5 Proc. differiren. Den Grund dieser Differenz glaubt er in dem Umstande gefunden zu haben, dass ich bei meinem Verfahren mit dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit zugleich diejenige Grösse gemessen habe, welche ich den „Leitungswiderstand des Ueberganges“ genannt habe, so dass die von mir gefundenen Leitungsfähigkeiten zu klein werden mussten. Ich kann mich dieser Ansicht indess nicht anschliessen.

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

1) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

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