

Ueber die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen;

von

Wilh. Ostwald.

Von berufener Seite bin ich aufmerksam gemacht worden, dass die von Kohlrausch ausgebildete Methode, elektrische Widerstände mit Hülfe von Wechselströmen zu bestimmen, bei organischen Verbindungen, auf welche ich sie angewendet habe, möglicher Weise fehlerhafte Resultate geben könnte. Eine Voraussetzung der Methode ist nämlich, dass die während eines Stromstosses ausgeschiedenen Ionen beim nächsten, in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Stromstosse wiederum vollständig gebunden werden, da sonst ein Rückstand von Polarisation bleibt und der Widerstand zu gross gefunden wird. Essigsäure aber zerfällt bei der Elektrolyse in Aethan und Kohlensäure einerseits, Wasserstoff andererseits, und aus diesen Stoffen kann sich Essigsäure nicht wieder bilden.

Nun lässt sich freilich darauf hinweisen, dass die Elektrolyse der Essigsäure principiell keinen Unterschied gegen die anorganischer Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Salpetersäure, zeigt. Die Ionen sind in einem Falle CH_3COO und H , im anderen Falle NO_3 und H oder SO_4 und 2H . Ob nun $2\text{CH}_3\text{COO}$ secundär in C_2H_6 und 2CO_2 übergeht, oder 4NO_3 mit dem Lösungswasser $4\text{NO}_3\text{H}$ und O_2 bildet, macht keinen wesentlichen Unterschied; hat ein secundärer Vorgang überhaupt stattgefunden, so kann die entsprechende Reaction durch den entgegengesetzten Strom nicht mehr rückgängig gemacht werden, und die Polarisation bringt den erwähnten Fehler im einen wie im anderen Falle hervor. Nachdem Tollinger¹⁾ bereits nach einer einwurfsfreien Methode die Zulässigkeit des Verfahrens von Kohlrausch für anorganische Verbindungen nachgewiesen hat, ist die Ausdehnung

¹⁾ Wied. Ann. 1, 510 (1877).

dieses Ergebnisses auf organische Verbindungen wohl ausser Zweifel, da bei einigen hundert Stromwechseln in der Secunde die secundären Reactionen überhaupt nicht stattfinden.

Da indessen möglicher Weise die vorstehenden Verallgemeinerungen doch aus irgend einem Grunde unzulänglich sein können, habe ich mich um ihre experimentelle Bestätigung bemüht. Allerdings kommt bei der Anwendung der Methode auf organische Säuren demjenigen, der sie selbst handhabt, ein Zweifel in Bezug auf ihre Zuverlässigkeit nicht so leicht, da die Schärfe und Beständigkeit der Einstellungen die Möglichkeit secundärer Erscheinungen von veränderlicher Beschaffenheit, wie einen Rückstand an Polarisation, völlig ausschliesst. Doch ist bei einem derartigen Bedenken auch ein objectiver Nachweis wünschenswerth, dass in der That der fragliche Fehler nicht vorhanden ist.

Man kann sich nun leicht überzeugen, dass wenn man die Intensität und Dauer der im Inductorium entstehenden Wechselströme in beliebigen Grenzen verändert, die Einstellung des Gleitcontactes der Wheatstone-Kirchhoff'schen Combination völlig dieselbe bleibt. Ich führe beispielshalber Messungen an normaler Essigsäure (60 Grm. im Liter) an. Zu den Versuchen diente theils ein ganz kleines Inductorium, wie solche zu medicinischen Zwecken verwendet werden, welches successive durch ein Daniell- bis zu sechs Bunsenelementen betrieben wurde, andererseits ein „Funkengeber“ mit 1 Cm. Funkenlänge unter gleichen Aenderungen des inducirenden Stromes. Durch passende Verstellung der Contactfeder am Unterbrecher wurde dafür gesorgt, dass die Zahl der Stromwechsel etwa zwischen 30 und 600 in der Secunde variirte. Die nachstehende Zusammenstellung erweist die vollkommene Gleichheit der unter so verschiedenen Bedingungen erhaltenen Einstellungen des Gleitcontactes.

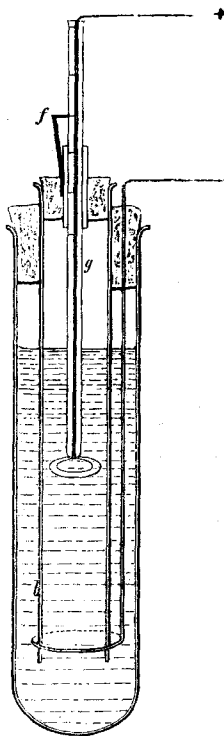
Kleiner Inductionsapparat.

1 Daniell, schneller Stromwechsel	728,2
6 " " "	728,5
6 Bunsen, " "	728,4
6 " langsamer Stromwechsel	728,4

Grosser Inductionsapparat.

1	Daniell, schneller Stromwechsel	728,4
6	„ „ „	728,2
6	Bunsen, „ „	728,6
6	„ langsamer Stromwechsel	728,5

Bei dem Versuche, eine weitere Controle meiner Zahlen nach einer anderen Methode zu gewinnen, stiess ich auf erhebliche Schwierigkeiten, welche mir die Vorzüge der Methode von Kohlrausch in eindringlichster Weise klar machten. Einigermassen zuverlässige Werthe, die aber an Genauigkeit weit hinter den mit Wechselströmen gewonnenen zurückstehen, erhielt ich nach der alten Methode von Horsford in der von Tollinger¹⁾ angewandten Form, die ich noch ein wenig modificirte. In die beiden Stromkreise eines Differentialgalvanometers wurde je ein Zersetzungsgefäss und dazu einerseits ein Ballast von Neusilberdraht, andererseits ein Widerstandskasten von 4000 Einheiten gebracht; nachdem mit Hülfe des letzteren die Einstellung des Galvanometers auf Null zurückgeführt war, wurde eine Elektrode um ein genau gemessenes Stück verschoben und das Gleichgewicht wieder hergestellt. Der Unterschied der Rheostatenablesungen gab den Widerstand der Flüssigkeitssäule zwischen beiden Einstellungen der Elektrode.



Den Widerstandsgefässen gab ich die beistehend gezeichnete Form. In ein Probirglas wird eine zweite, unten offene Röhre *b* gesteckt, welche etwas über dem unteren

¹⁾ Wied. Ann. 1, 510 (1877).

Ende aussen eine ringförmige Elektrode von Platindraht, e_1 , trägt. Die andere Elektrode ist spiralförmig und befindet sich am unteren Ende der schmalen Glasröhre g , welche sich durch eine Führung in der Achse der Röhre b bewegt. Zum Zwecke genauer Einstellung trägt g in je ein Centimeter Entfernung eingezätzte Theilstriche, in welche die Schneide einer an der Führung befestigten Feder f beim Bewegen der Elektrode eingreift; dadurch kann mit grosser Sicherheit der Elektrode stets genau dieselbe Stellung gegeben werden.

Die Versuche nach dieser Methode haben sich nicht genau ausführen lassen. Hat man das Differentialgalvanometer auf Null gebracht, so bleibt es dort nicht stehen, sondern das Bild der Scala schwankt beständig bald langsam, bald ruckartig hin und her, so dass die Einstellung nur eine ungefähre sein kann. Ich habe kein Mittel gefunden, diesem Uebelstande abzuhelpen; weder Aenderung der Stromstärke, noch Platinirung der Elektroden, weder Vergrösserung derselben zu Blechen, noch Verkleinerung auf nur 3 Mm. lange Drahtenden ergab Ruhe. Ich habe schliesslich dadurch zu einem einigermaassen guten Mittelwerth zu gelangen gesucht, dass ich in regelmässigen Intervallen von 3 Minuten nach Verstellung der Elektroden die Ablesungen machte, und die Beobachtung in beiden Lagen wiederholt, gewöhnlich je zehnmal ausführte. Die von Tollinger¹⁾ angegebene Genauigkeit von 0,1 Proc. habe ich auch nicht annähernd erreichen können; ich schätze die möglichen Fehler bis auf etwa ein Procent. Innerhalb dieser Grenzen stimmen aber die mit constantem Strom gefundenen Zahlen mit den durch Wechselströme erhaltenen überein.

Die nachstehende Tabelle enthält die Zahlenbelege; unter I stehen die mit Wechselströmen erhaltenen Widerstände in Siemenseinheiten, unter II die mit constantem Strome gemessenen Widerstände, unter III das Verhältniss der beiden.

¹⁾ A. a. O. S. 516.

	I	II	III
Schwefelsäure, zehntel-normal	23,67	101	4,27
Phosphorsäure, normal	25,27	107	4,24
Oxalsäure, normal	9,331	39,6	4,25
Weinsäure, normal	76,86	324	4,22
Citronensäure, normal	105,5	445	4,22
Milchsäure, normal	166,7	715	4,28
Arseisensäure, normal	108,5	442	4,27
Essigsäure, normal	372,1	1592	4,27
Malonsäure, normal	57,48	244	4,25

Der Mittelwerth des Verhältnisses ist 4,25; die einzelnen Werthe weichen von demselben um höchstens 0,03, also weniger als ein Procent, ab. Da in der Tabelle sich sowohl anorganische, wie organische Säuren vorfinden, und für erstere schon früher durch Tollinger die Zulässigkeit der Wechselstrommethode erwiesen worden ist, so ist die allgemeine Anwendbarkeit der letzteren auch für organische Verbindungen ausser Zweifel.

Riga, Februar 1885.

Ueber die Basicität der Unterschweifelsäure;

von

H. Trey.

Vor nunmehr sechs Jahren wurde von Kolbe¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die Unterschweifelsäure eine einbasische Säure sei, da die von ihm veranlassten Versuche, ein saures Salz der Unterschweifelsäure oder ein neutrales Salz mit zweierlei Basen, eine Aethersäure oder eine Aminsäure derselben darzustellen, ein negatives Resultat ergaben.

Von Prof. Dr. W. Ostwald²⁾ ist nun zuerst auf einen Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren auf-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 485.

²⁾ Das. [2] 23, 209.