

MÉMOIRES
DE
L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES DE ST.-PÉTERSBOURG, VII^e SÉRIE.
TOME XXVI, N° 3.

ÜBER DEN
GALVANISCHEN WIDERSTAND VERDÜNNTER LÖSUNGEN
VON VERBINDUNGEN DES
KALIUM, NATRIUM, AMMONIUM
UND DES
WASSERSTOFFS

VON
R. Lenz.

(Présenté le 16 Mai 1878.)



N: 895.

ST.-PÉTERSBOURG, 1878.

Commissionnaires de l'Académie Impériale des sciences:

à St.-Petersbourg:
MM. Eggers et C^{ie}, J. Issakof
et J. Glasounof;

à Riga:
M. N. Kymmel;

à Leipzig:
M. Léopold Voss.

Prix: 45 Kop. = 1 Mrk. 50 Pf.

Août 1878.

Imprimé par ordre de l'Académie Impériale des sciences.

C. Vesselofsky, Secrétaire perpétuel.

208:1

Imprimerie de l'Académie Impériale des Sciences.
(Vass.-Ostr., 9^e ligne, № 12.)

Vor einiger Zeit habe ich der Akademie eine Untersuchung über den electrischen Widerstand einiger Haloïdverbindungen vorgelegt¹⁾, welche zu einigen höchst einfachen Beziehungen geführt hat. Ich musste damals die Untersuchungen abschliessen, weil ich die benutzten Beobachtungsmethoden nicht auf sehr schwache Lösungen ausdehnen konnte und weil ich mich im Verlaufe der Arbeit überzeugte, dass man zu den einfachsten Beziehungen zu gelangen nur bei Anwendung sehr schwacher Lösungen hoffen kann. Für sehr stark verdünnte Lösung giebt nämlich die Horsford'sche Methode der Widerstandsmessungen unsichere Resultate, weil während der Beobachtung die Zusammensetzung des Electrolyten sich wesentlich ändert, und man kann diesen Uebelstand nicht beseitigen durch Benutzung schwacher Ströme, da in diesem Falle die Polarisation der Electroden zu veränderlich ist um auf eine Elimination derselben rechnen zu können. Einen fernereren Uebelstand bietet die Methode darin, dass man das Princip der Wheatston'schen Brücke nicht anwenden kann, weil in Folge der Polarisation in dem einen Zweige der Combination eine veränderliche Stromquelle enthalten ist. Die gerügten Uebelstände treffen übrigens nicht nur die Horsford'sche Methode sondern eine jegliche andere, die auf Anwendung constant gerichteter Ströme basirt ist; sie werden indessen vollkommen vermieden bei jeder Methode, bei welcher keine Polarisation der Electroden auftritt und die daher gestattet sehr schwache Ströme anzuwenden. Noch vorzüglicher muss, selbstverständlich, ein Prinzip sein, bei welchem nicht nur die Polarisation, sondern auch eine Zersetzung des Electrolyten ausgeschlossen ist. Ein solches ist aber von Kohlrausch²⁾ in Anwendung gebracht worden

1) Bulletin de l'Académie d. sc. de S.-Pétersbourg
T. XXIII, pag. 250.

Mémoires de l'Acad. Imp. des sciences, VIIme Série.

2) Poggendorf's Annalen der Physik. Bd. CXLVIII,
pag. 143. Jubelband, pag. 290. Bd. CLIV, pag. 1 und 215

und die Schärfe der Resultate, welche er hierbei erzielte, hat die Vorzüglichkeit dieser Methode genügend dargethan.

Nachdem ich mir einen Kohlraus'schen Sinusinductor und einen dazu erforderlichen Weber'schen Electrodynamometer besorgt hatte, habe ich nun die früher unterbrochenen Beobachtungen wieder aufgenommen und die Untersuchungen auf eine Reihe von Salzen des Kalium, Natrium und Ammonium sowie auf Wasserstoffsäuren ausgedehnt. Diese Untersuchungen bilden den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung.

In manchen Beziehungen bin ich bei dieser Untersuchung von den früher benutzten Methoden abgewichen.

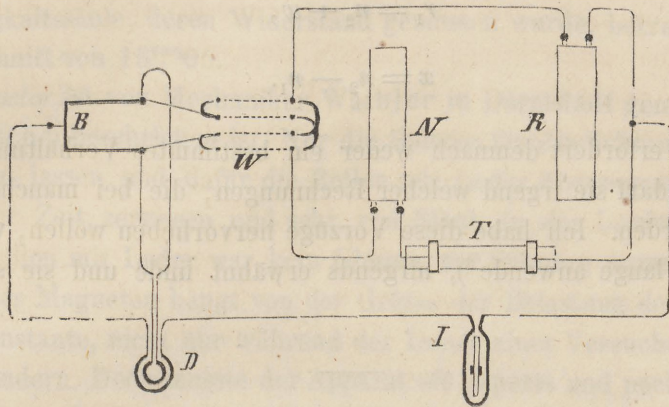
Statt, wie früher, die Lösungen so zu bereiten, dass auf eine abgewogene Salzmenge die nöthige Menge Wasser nach Gewicht zugesetzt wurde, habe ich sie jetzt so hergestellt, dass die erforderliche Salzmenge in einem Litre Lösung enthalten war. In dieser Abhandlung bezeichnet demnach die Stärke einer Lösung die Anzahl der Aequivalente auf 1000^{cmc} Lösung, genau so wie es bei der Titrimethode üblich ist, so dass eine Lösung von 1 Aequivalent in 1000^{cmc} A Grammes Salz enthält, wenn A das Aequivalentgewicht desselben bedeutet.

Besondere Aufmerksamkeit habe ich ferner auf die Reinheit der Chemikalien verwandt. Theils habe ich dieselben selbst hergestellt, theils habe ich die käuflichen sorgfältig gereinigt und nur in Ausnahmefällen habe ich das käufliche Material ungeändert benutzt. Liessen sich die Verbindungen durch Erhitzen vom hygroskopischen Wasser befreien, so trocknete ich sie auf diesem Wege und bestimmte dann nicht ferner die Stärke der Lösung; im entgegengesetzten Falle habe ich die Stärke durch Analyse ermittelt.

In der Regel habe ich gesucht die Lösungen in der Concentration herzustellen, in welcher ich sie untersuchen wollte, doch liess sich das häufig gar nicht ausführen wegen des Gehaltes an hygroskopischem oder Crystallisations-Wasser. Da ich mich andererseits in meiner früheren Abhandlung überzeugt hatte, dass das Gesetz der Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Concentration auch für schwache Lösungen sehr weit davon entfernt ist richtig zu sein, so habe ich mich veranlasst gesehen, von jeder Verbindung mehrere Lösungen verschiedenen Stärkegrades herzustellen und zu untersuchen; in der Regel wurden 4 Concentrationen benutzt, zuweilen auch mehr. Aus den Messungen an diesen verschiedenen Proben wurden dann Interpolationsformeln hergeleitet und mit Hülfe derselben die Widerstände auf Lösungen von äquivalenter Stärke umgerechnet. Uebrigens bietet die Frage nach dem Zusammenhange zwischen Stärke und Widerstand genugsames directes Interesse, da dieselbe für schwache Lösungen noch eine offene ist.

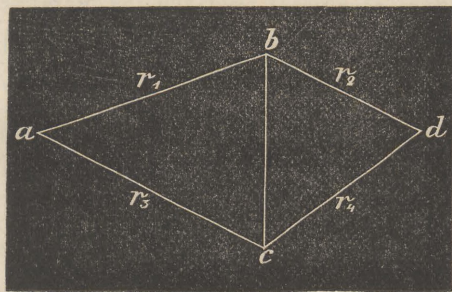
Um alle Versuche auf eine gemeinsame Temperatur reduciren zu können, wurde jeder Widerstand bei zwei Temperaturen gemessen, über und unter 18° und dann auf 18° reducirt. Die Temperaturintervalle sind zu gering um daraus die Temperaturcoefficienten mit einiger Sicherheit herzuleiten; die geringe Differenz der Temperaturen gestattet aber dafür die Reduction nach linearer Interpolation auszuführen.

Die allgemeine Disposition der Apparate ersieht man aus beistehender schematischer Darstellung.



Hier bedeutet J den Sinusinductor Kohlrausch's, D den Electrodynamometer, B die Stromtheilung in einer Siemens'schen Brücke, W einen Stromwender nach Weber, R das Widerstandssystem in der Brücke von Siemens, N ein zweites Siemens'sches System, an welchem die Widerstände gemessen wurden und endlich T den Trog mit der Untersuchungsflüssigkeit.

Aus dieser allgemeinen Disposition ist ersichtlich, dass der zu messende Widerstand T und der Normaleetalon N , mit dem der zu bestimmende Widerstand verglichen wird, in ein und denselben Zweig der Brücke eingeschaltet sind. Eine solche Combination bei der Wheatstone'schen Brücke ziehe ich jeder andern vor. Die Methode besteht in einer Verbindung der Brückenmethode mit der einfacher Ersetzung und bietet vor allen andern den Vorzug grösster Einfachheit in der Beobachtung wie in der Rechnung dar.



Es sei $abcd$ eine Stromverzweigung mit der Brücke bc , und $r_1 - r_2 - r_3 - r_4$ seien die Widerstände der einzelnen Zweige, so wird in der Brücke der Strom aufgehoben, wenn

$$r_1 r_4 = r_2 r_3.$$

Wenn der zu messende Widerstand x in dem Zweige ab enthalten ist, dort auch zugleich das System n_1 und die Verbindungsdrähte w so ist:

$$r_1 = x + n_1 + w.$$

Wird der Widerstand x ausgeschlossen, so muss n_1 auf n_2 gebracht werden und wenn nun der Strom in der Brücke wieder 0 ist, so ist

$$r_1 = n_2 + w,$$

woraus

$$x = n_2 - n_1.$$

Diese Methode erfordert demnach weder ein bestimmtes Verhältniss in den Zweigen der Brücke, noch bedarf sie irgend welcher Rechnungen, die bei manchen Combinationen sehr umständlich werden. Ich habe diese Vorzüge hervorheben wollen, weil ich diese Methode, die ich schon lange anwende³⁾, nirgends erwähnt finde und sie sich doch so sehr empfiehlt.

I. Beschreibung der Apparate und der Beobachtungsmethode.

In Bezug auf die von mir benutzten Apparate und die Methoden, nach denen ich beobachtet, will ich folgendes hervorheben.

1. *Der Trog* besteht aus einem Gefäss aus 9^{mm} dicken Spiegelglasplatten und hat eine regelmässige rechteckige Gestalt. Seine Länge, im Innern gemessen, beträgt 30^{cm},357, bei 4^{cm},043 Breite und etwa 6^{cm} Höhe. Der Boden ist an einem Ende durchbohrt und wird durch einen Glasstab mit eingeriebenen Ende verschlossen. Die Bodenfläche beträgt 122^{cm},65, von denen 0,08 vom Glasstabe und 0,02 von einem Thermometer eingenommen werden, so dass 122,55^{cm} freier Bodenfläche bleiben. Zu allen Versuchen wurden 395^{cm},68 Lösung in den Trog gebracht, so dass die Flüssigkeit im Troge 3^{cm},228 hoch stand und einen Querschnitt von 13^{cm},05 darbot. Die oberen Kanten der Seitenwände waren dem Boden parallel und nach ihnen wurde der Trog mittelst eines Satzniveaus horizontal gestellt. Auf den oberen Kanten der Seitenflächen lagen schwere Messingklötze auf, zu welchen die Zuleitungsdrähte führten und von denen platinirte (geschwärzte) Platinelectroden hinabreichten, welchen ganzen Querschnitt des Troges ausfüllten und nur eben Raum zu freier Verschiebung frei liessen.

Zur Messung des Widerstandes wurden die Electroden in zwei verschiedene Abstände von einander gebracht und durch das Widerstandssystem der Strom in der Brücke aufgehoben. Um bei allen Versuchen gleiche Abstände der Electroden zu erzielen dienten zwei Glaslineale, ein langes und ein kurzes, die auf die oberen Kanten des Troges aufgelegt

3) Bulletin de l'Académie d. sc. de S.-Petersbourg, T. XXII, die Zeichnung.

und an welche die Messingklötze von beiden Seiten schwach angedrückt wurden, wobei sie die Lineale mit je zwei Regulirschrauben berührten. Bei Anwendung des langen Lineals betrug die Entfernung des Electroden $28,456^{\text{cm}}$, beim kurzen nur $8,411^{\text{cm}}$. Die Länge der Flüssigkeitssäule, deren Widerstand gemessen wurde, betrug demnach $20,045^{\text{cm}}$ bei einem Querschnitt von $13^{\text{cm}^2},05$.

2. *Der Inductor* ist von Mechaniker Waibler in Darmstadt genau so ausgeführt, wie er von Kohlrausch⁴⁾ beschrieben ist. Nur die Spitzen für die Schnurrollen des Laufwerks habe ich abtragen lassen und dafür die Rollen mit Leder überzogen, weil die Spitzen die Schnüre in kurzer Zeit zerrissen und sehr viel Staub in das Laufwerk brachten. Nach Bekleidung der Rollen mit Leder war kein Gleiten der Schnüre bemerklich. Die Umlaufgeschwindigkeit des Magneten hängt von der Grösse der Belastung des Laufwerkes ab, sie war eine recht constante, nicht nur während der Dauer eines Versuches, sondern auch von einem Tage zum andern. Doch musste der Apparat oft geputzt und noch öfter geölt werden. Ich ölte die Achsen nach einer jeden vollen Beobachtungsreihe und reinigte das Laufwerk fast täglich.

Kohlrausch hat gezeigt, dass bei seiner Beobachtungsmethode die Polarisation vollständig ausgeschlossen war, wenn der Magnet 10 Umdrehungen in der Minute machte und die Oberfläche der platinirten Electroden 30^{cm^2} betrug, dass aber auch schon bei Anwendung von Electroden von 1^{cm^2} die Polirisation äusserst gering war. Da bei meinen Versuchen der Magnet stets 140 — 150 Umdrehungen machte und ein Einfluss der Polarisation, wenn sie constant blieb, durch das Beobachtungsverfahren ausgeschlossen wurde, so war ich wohl berechtigt anzunehmen, dass meine Resultate von einem Einflusse der Polarisation frei sein müssten. Ich habe mich davon jedoch auch direct überzeugen wollen und es schien mir dies sogar durchaus geboten, nachdem Herwig⁵⁾ gezeigt hat, dass bei Anwendung starker Inductionsströme man es wahrscheinlich nicht mit einem continuirlichen Hindurchströmen der Electricität zu thun hat, sondern vielmehr mit einer Entladung. Um mich nun davon zu überzeugen, dass die Methode Kohlrausch's mit alternirenden Strömen zuverlässige Resultate giebt, habe ich einige Vorversuche mit verschiedener Drehungsgeschwindigkeit des Magneten gemacht. Ich benutzte zu dem Zwecke eine Lösung von Schwefelsäure von etwa $\frac{1}{2}$ Procent Stärke. Die Resultate sind in folgender Tafel gegeben, in welcher *p* die Belastung des Laufwerks in Kilogrammen, *n* die Zahl der Umdrehungen des Magneten in der Minute, *w* den gefundenen Widerstand bedeuten, ferner *i* die Beobachtungstemperatur, $w_{19,37}$ die auf die mittlere Temperatur 19,37 reducirten Widerstände und endlich Δ die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen vom Mittel.

4) Poggendorf's Annalen. Jubelband, pag. 290.

5) Poggendorf's Annalen Bd. CLIX pg. 61.

Tafel 1.

p	n	w	t	$w_{19,37}$	Δ
10	95	88,01	19,30	87,94	+ 0,08
13	125	87,85	19,38	87,87	+ 0,01
15	154	87,82	19,40	87,84	— 0,02
17	170	87,79	19,38	87,80	— 0,06
19	182	87,88	19,34	87,85	— 0,01
20	188	87,86	19,40	87,89	+ 0,03
Mittel.			19,37	87,86	

Jede Bestimmung von w ist das Mittel aus 2 Beobachtungen. Die Unterschiede, die man in den einzelnen Bestimmungen von w findet, rühren vorwiegend von Temperaturverschiedenheiten her. Man überzeugt sich davon bei Vergleichung der Zahlen in der Spalte $w_{19,37}$, die aus w mit dem Temperaturcoefficienten 0,012 erhalten sind. Die beinahe vollständige Uebereinstimmung der Zahlen der vorletzten Spalte, die nur in einem Falle eine Differenz von 0,1 Procent ergeben, bürgt dafür, dass die Resultate genau sind, wenn man berücksichtigt, dass die Drehungsgeschwindigkeit im Verhältniss von 1 zu 2 geändert wurde. Zugleich sieht man wie genau diese Beobachtungsmethode ist und wie sehr Kohlrausch im Rechte war zu sagen, dass den grössten Fehler die Unsicherheit in der Temperaturbestimmung giebt.

3. *Den Electrodynamometer* erhielt ich von Herrn Inspector Leyser in Leipzig. Der Widerstand der äusseren Rolle betrug 138,23 S. E. bei 18,0, der der inneren 266,60 S. E.; die Anhängung ist bifilar. Das Instrument war 5,86 Meter vom Maasstabe und Fernrohre entfernt. Der Maasstab ist von Milchglas und wurde von der Rückseite beleuchtet. Auf diese Weise erhält man ein ausgezeichnet scharfes Bild. Eine Einheit des Maasstabes beträgt 2,12^{cm}, sie ist in 10 Theile getheilt und es konnte noch 0,01 geschätzt werden. Bei so schwachen Ablenkungen, wie ich sie benutzte, kehrte der Spiegel vollständig auf denselben Theilstrich zurück und behielt seine Lage Stunden und Tage hindurch unverändert.

4. *Das Widerstandsystem* ist in der Werkstube des Herrn Siemens in Berlin gefertigt und enthält eine Serie von 0,1 bis 5000 Einheiten. Ich habe die einzelnen Stücke unter einander verglichen und ganz unbedeutende Differenzen constatiren können. Bei der Combination vieler Widerstandsstücke summiren sich indessen die Fehler und ich habe deshalb die Correctionen nicht unberücksichtigt gelassen, obgleich im allerschlimmsten Falle diese Correction nur bis 0,12 S. E. reichte und zwar bei einem Widerstande von etwa 490

S. E. Ich habe bei meinen Beobachtungen nur die ganzen Einheiten benutzt, die Bruchtheile wurden durch Interpolation aus 2 Widerständen bestimmt, von denen der eine grösser, der andere kleiner als der gesuchte waren.

5. Es wurde ferner noch ein Weber'scher Stromwender benutzt, der den Ausschlag des Spiegels umwandte; zu dem Zwecke änderte der Commutator die Stromrichtung nur in der inneren Spirale des Dynameters, welche in die Brücke eingeschaltet war, während der Strom der äusseren Rolle, die sich im ungetheilten Ströme befand, unverändert blieb. Die zwei verschiedenen Lagen des Commutators werde ich durch Com. I und II bezeichnen.

6. *Das Beobachtungsverfahren.* Eine volle Beobachtungsreihe wurde in folgender Ordnung gemacht. Aus einer grossen Pipette mit Quetschhahn von 395^{cm}68 Capacität wurde die zu untersuchende Lösung in den Trog gebracht und derselbe dann horizontal eingestellt. Nachdem in den Zweig der Widerstand r_1 eingeführt, wurde die Temperatur abgelesen, der Commutator auf I gestellt und drei auf einander folgende Ablenkungen des Spiegels beobachtet. Aus den Ausschlägen wurde die Ruhelage α durch die Combination

$$\frac{\frac{a+c}{2} + b}{2},$$

bestimmt, in welcher a , b und c die drei auf einander folgenden Ausschläge bedeuten. Nun wurde der Commutator in Lage II gebracht und wiederum 3 Ausschläge gemessen, die die Ruhelage β ergaben, darauf drei folgende Ausschläge, aus denen eine zweite Bestimmung der Ruhelage β_1 gefunden wurde. Der Commutator wurde wieder auf I gebracht und die Ruhelage α_1 ermittelt. Das Mittel aus α und α_1 ebenso das aus β und β_1 ergeben die zwei Ruhelagen bei den Stellungen I und II des Commutators. Hierauf wurde ein neuer Widerstand r_2 eingeschaltet, so dass der gesuchte x_1 zwischen r_1 und r_2 lag, und nun genau wie früher verfahren, und alsdann die Temperatur abgelesen. Aus r_1 und r_2 wurde x_1 durch Interpolation gefunden. Nun wurden die Electroden verrückt und dieselben Beobachtungen bei geändertem Electrodenabstande gemacht, woraus der Widerstand x_2 bestimmt wurde. Der gesuchte Widerstand der Lösung ist dann $x_2 - x_1$. Alle angeführten Beobachtungen zusammen bilden eine Bestimmung des gesuchten Widerstandes. Es wurden alsdann 2 fernere Reihen gemacht.

Da in jeder einzelnen Reihe, für jeden Widerstand 12 Ausschläge des Spiegels gemessen wurden, und ein jeder Ausschlag bis 0,01 einer Einheit des Maassstabes genau ist, so wird r_1 sowie r_2 bis 0,003 einer Scaleneinheit genau sein.

Um das Beobachtungsverfahren zu erläutern und auch den Grad der Genauigkeit zu zeigen, führe ich hier einen vollen Versuch an. Es ist dies die erste Messung des Widerstandes der Chlorwasserstoffsäure. Die einzelnen Ausschläge des Spiegels sind nicht angeführt, sondern die aus ihnen berechneten Ruhelagen. In der folgenden Tabelle bedeutet L die grössere Entfernung des Electroden, l die kleinere.

Tafel 2.

1. R e i h e.												
Electroden	L						l					
Widerst.	$r_1=90\pm0,07$			$r_2=91\pm0,07$			$r_1=102\pm0,02$			$r_2=101\pm0,02$		
Commt.	I	II	t	I	II	t	I	II	t	I	II	t
Ablenk.	37,508	37,895	19,34	37,672	37,750	19,40	37,858	37,605	19,40	37,695	37,780	19,40
	505	905		678	745		855	600		690	778	
	37,506	37,900		37,675	37,748		37,856	37,602		37,692	37,779	
II—I	+0,394			+0,073			-0,254			+0,087		
Correct.	$+1,23$ $x_1=91,30$			$t_1=19,37$			$-0,76$ $x_2=101,26$			$t_2=19,40$		
	$R=9,96$						$t=19,38$					

2. R e i h e.												
Widerst.	$r_1=91\pm0,07$			$r_2=92\pm0,07$			$r_1=101\pm0,02$			$r_2=102\pm0,02$		
Commt.	I	II	t	I	II	t	I	II	t	I	II	t
Ablenk.	37,710	37,802	19,40	37,908	37,635	19,40	37,700	37,788	19,40	37,878	37,630	19,40
	735	808		910	635		705	785		885	630	
	37,722	37,805		37,909	37,635		37,702	37,786		37,882	37,630	
II—I	+0,083			-0,274			+0,084			-0,252		
Correct.	$+0,23$ $x_1=91,30$			$t_1=19,40$			$+0,25$ $x_2=101,27$			$t_2=19,40$		
	$R=9,97$						$t=19,40$					

3. R e i h e.												
Widerst.	$r_1=92\pm0,07$			$r_2=91\pm0,07$			$r_1=101\pm0,02$			$r_2=102\pm0,02$		
Commt.	I	II	t	I	II	t	I	II	t	I	II	t
Ablenk.	37,910	37,638	19,40	37,732	37,810	19,44	37,702	37,790	19,44	37,898	37,672	19,44
	902	632		732	820		725	782		908	670	
	37,906	37,635		37,732	37,815		37,714	37,786		37,903	37,671	
II—I	-0,271			+0,083			+0,072			-0,232		
Correct.	$-0,76$ $x_1=91,31$			$t_1=19,42$			$+0,24$ $x_2=101,26$			$t_2=19,44$		
	$R=9,95$						$t=19,43$					

Die 3 Beobachtungsreihen haben folgende Widerstände ergeben:

9,96 bei 19,38

9,97 » 19,40

9,95 » 19,43

Im Mittel 9,96 bei 19,40.

7. *Die untersuchten Verbindungen.* Ich habe die zu untersuchenden chemischen Verbindungen so gewählt, dass man die Aenderungen der Widerstände bei der Substitution verschiedener Basen oder Säuren in den Verbindungen untersuchen kann. Die geprüften Verbindungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tafel 3.

	H_2	K_2	Na_2	Am_2	KH	NaH	AmH
H_2O_2	0	+	+	0	0	0	0
Cl_2	+	+	+	+	0	0	0
$(NO_3)_2$	+	+	+	+	0	0	0
SO_4	+	+	+	+	+	0	+
CO_3	0	+	+	0	+	+	+
CrO_4	+	+	+	+	+	0	+
C_2O_4	+	+	0	0	+	0	0

Die Verbindungen sind aus den Combinationen der in der ersten Vertical- und Horizontalspalte angeführten Elemente oder Elementencomplexe gebildet. Diejenigen Verbindungen, welche ich untersucht habe sind mit + bezeichnet, die mit 0 bezeichneten sind nicht untersucht, theils weil sie nicht existiren, theils weil ich sie mir nicht habe rein herstellen können. Im ganzen sind 30 Verbindungen untersucht.

II. Die Beobachtungen.

1. H_2Cl_2 . Aequivalent = 72,914. Die Salzsäure ist im Handel sehr rein zu haben, es war daher nicht erforderlich sie zu reinigen. Ich bereitete mir zur Untersuchung 12 Lösungen verschiedener Stärke von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{255}$ Aequivalent im Liter. Die stärkste Lösung enthielt demnach etwa 1,8, die schwächste 0,03 Procent. Die Lösungen wurden auf folgende Weise bereitet. Zuerst stellte ich 4 Lösungen her von angenähert $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{7}$ Aequivalent. Aus der ersten Lösung bereitete ich dann, in sorgfältig calibrirten Kolben von $\frac{1}{2}$ und 1 Liter, Lösungen von $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{32}$ — $\frac{1}{64}$ — $\frac{1}{128}$ und $\frac{1}{256}$ Aequivalent. Aus der zweiten Urlösung von $\frac{1}{5}$ Aequivalent wurde durch successive Halbierungen eine Lösung von

$\frac{1}{160}$ Aequivalent gemacht; die 3. Lösung von $\frac{1}{6}$ wurde verdünnt bis $\frac{1}{48} - \frac{1}{96} - \frac{1}{192}$ und die letzte endlich von $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{224}$ Aequivalent. Nachdem die Widerstandsmessungen für alle Lösungen beendet waren, wurden die 4 Urlösungen mit Ammoniac titirt, welcher gegen eine Salzsäurelösung von etwa $\frac{1}{8}$ Aequivalent normirt war. Die Salzsäurelösung war wiederum durch kohlensauen Kalk normirt. Auf diesem Wege fand ich folgende Concentrationen der Urlösungen oder ihrer ersten Halbierungen:

Lösung von $\frac{1}{7}$ Aequivalent	enthält	0,142200 Aequivalent	= $\frac{1}{7,03}$
» » $\frac{1}{8}$	» »	0,125508	= $\frac{1}{7,97}$
» » $\frac{1}{10}$	» »	0,096672	= $\frac{1}{10,34}$
» » $\frac{1}{12}$	» »	0,083468	= $\frac{1}{11,98}$

Die Titirungen sind mit grosser Sorgfalt gemacht und die Zahlen aus 5 bis 8 einzelnen Bestimmungen gefunden. Die ferneren Lösungen wurden nun aus den titirten berechnet.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Widerstandsbestimmungen für diese Lösungen aufgeführt. In der ersten Spalte steht die N^o der Lösung, in der zweiten unter p ihre Stärke, immer die Anzahl der Aequivalente auf 1 Liter Lösung. R und r bedeuten die Widerstände bei den nebenstehenden Temperaturen T und t und endlich R_{18} den auf 18° reducirten Widerstand.

Tafel 4.

N ^o	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,251016	9,96	19,40	10,65	15,04	10,15
2	0,125508	18,88	19,81	20,44	15,25	19,50
3	0,062754	35,56	21,21	39,32	15,94	37,85
4	0,031377	71,30	20,52	77,04	16,00	74,50
5	0,020867	105,99	20,69	115,67	15,67	111,18
6	0,015688	139,21	21,17	153,29	15,66	147,31
7	0,010433	210,10	20,76	221,53	17,52	219,84
8	0,007844	276,65	20,95	293,75	17,32	290,55
9	0,006042	352,79	21,51	380,62	17,34	376,22
10	0,005216	412,37	21,15	438,09	17,57	435,00
11	0,004430	484,12	21,05	511,14	17,85	509,83
12	0,003922	547,94	20,92	574,80	18,23	577,10

2. $H_2 2(NO_3)$ Aequivalent = 126. Auch die Salpetersäure kann im Handel sehr rein bezogen werden. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Säure weder merkbare Beimengungen von Schwefelsäure noch von Chlor hatte, hielt ich es für unnötig sie noch auf irgend welche andere Beimengungen zu untersuchen oder sie gar zu reinigen. Ich stellte vier Lösungen der Säure her, die ich später mit Ammoniaklösung titrirte. Die Untersuchungen sind in folgender Tafel zusammengestellt.

Tafel 5.

Nº	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,25211	10,05	19,41	10,53	15,89	10,24
2	0,12638	19,09	19,60	20,26	16,07	19,62
3	0,06289	36,68	20,33	39,41	16,17	38,08
4	0,03113	73,00	19,40	76,56	16,79	74,91

3. $H_2 SO_4$ Aequivalent = 98. Die käufliche Schwefelsäure war so rein, dass sie ohne vorherige Reinigung benutzt werden konnte. Ich bereitete zwei Lösungen, von denen die erste auf das 2 — 4 — 8 — 16fache verdünnt wurde; durch Titrirung der 3 ersten Proben und Berechnung aus dem Mittel erhielt ich folgende 3 Concentrationen: 0,16048—0,08024 und 0,04012. Die zweite Lösung enthielt 0,026466 Aequivalente und wurde auf die Hälfte verdünnt. Auf diese Weise wurden 7 Lösungen verschiedener Stärke hergestellt, für welche ich folgende Resultate erhielt.

Tafel 6.

Nº	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,16048	23,98	22,19	25,07	17,78	25,02
2	0,08024	44,44	22,71	47,02	17,93	46,98
3	0,04012	82,13	22,62	87,90	17,62	87,46
4	0,02647	124,25	19,00	126,50	17,47	125,72
5	0,02006	157,15	20,10	162,96	17,08	161,19
6	0,01324	228,66	18,80	237,21	16,00	231,10
7	0,01003	291,91	19,01	305,71	15,49	295,87

4. H_2CrO_4 Aequivalent = 118,2. Die käufliche krystallisirte Chromsäure enthielt merkliche Beimengungen von Blei und Schwefelsäure; ich reinigte deshalb die Säure nach der von Zettnow⁶⁾ angegebenen Methode durch Behandeln mit starker Salpetersäure und Abdampfen derselben. Aus der gereinigten Säure wurde eine Lösung von angenähert $\frac{1}{8}$ Aequivalent bereitet die durch successive Verdünnungen auf die halbe, viertheil und achttheilige Stärke gebracht wurde. Die zwei ersten Concentrationen wurden analytisch bestimmt durch Desoxydation der Säure mittelst Alcohol zu Chromoxyd. Auf diese Weise fand ich für die erste Probe 0,11946 Aequivalente für die zweite 0,05958. Da diese Zahlen im Verhältniss von 2 zu 1 stehen müssen, während in Wirklichkeit das Verhältniss 2,005 zu 1 gefunden wurde, so nahm ich für die 2. Probe das Mittel

$$\frac{0,11946 + 0,05958}{2} = 0,05968$$

Aequivalente, woraus die übrigen Concentrationen gefunden wurden. Die Untersuchungen der Chromsäure führten zu folgenden Resultaten.

Tafel 7.

Nº	<i>p</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>R₈₁</i>
1	0,11936	25,62	19,87	27,03	15,98	26,30
2	0,05968	49,18	20,16	51,93	16,90	51,00
3	0,02984	96,37	19,79	104,46	15,02	99,41
4	0,01492	188,15	19,71	203,93	15,09	193,93

5. $H_2C_2O_4$ Aequivalent = 90. Käufliche Oxalsäure wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, dann eine Lösung von circa $\frac{1}{4}$ Aequivalent bereitet, die zu $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ Aequivalent verdünnt wurde. Titirt wurde nur die erste Lösung, für welche ich eine Concentration von 0,24948 Aequivalente fand; die Stärke der übrigen Lösungen ist aus dieser berechnet.

6) Poggendorf's Annalen, CXLIII, 468.

Tafel 8.

N ^o	<i>p</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>R</i> ₁₈
1	0,24948	41,99	19,41	43,92	16,69	43,09
2	0,12474	68,72	18,95	71,89	16,42	69,91
3	0,06237	116,04	18,67	117,37	17,77	117,02
4	0,03118	201,35	18,52	204,99	17,15	202,73

6. K_2Cl_2 Äquivalent = 149,19. Im Handel als reines Material bezogenes Chlorkalium habe ich noch drei mal umkrystallisirt, wobei ich aus 200 gr. Salz 60 gr. erhielt. Das Salz wurde stark erwärmt in einem Luftbade und dann in einem Exicator über Phosphorsäureanhydrit abgekühlt. Es war dies das erste Salz, welches ich untersuchte, und ich wollte mich dabei überzeugen, ob die zwei Methoden, nach denen ich die Lösungen präparirte, übereinstimmende Resultate ergaben. Für eine Serie von Lösungen habe ich die Salzmengen direct abgewogen und zwar für jede Lösung gesondert, für eine andere Serie wurde die erste der schon bereiteten Lösungen successive halbiert. Für dieses Salz liegen demnach zwei Reihen von Versuchen vor.

a. Für die erste Versuchsreihe wurden 4 Salzmengen abgewogen, aus denen die 4 Lösungen hergestellt wurden; aus der ersten Probe 1000^{cmc}, aus den folgenden je 500^{cmc}. Die Gewichte betrugen:

1. Probe 37,3014 gr. entsprechende Stärke 0,25002
2. „ 9,3245 „ „ „ 0,12500
3. „ 4,6628 „ „ „ 0,06250
4. „ 2,3308 „ „ „ 0,03125

Für diese Lösungen wurden folgende Widerstände gefunden:

Tafel 9.

N ^o	<i>p</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>R</i> ₁₈
1	0,25002	31,56	18,28	32,47	17,23	31,80
2	0,12500	61,77	18,18	63,52	17,14	62,03
3	0,06250	117,70	18,41	121,28	17,69	119,77
4	0,03125	233,63	18,35	237,19	17,72	235,27

b. Für die zweite Reihe wurde die erste der gebrauchten Lösungen durch successive Halbirungen weiter verdünnt, wobei folgende Widerstände gefunden wurden.

Tafel 10.

N ^o	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,25002	31,17	18,95	32,35	17,27	31,84
2	0,12501	60,83	19,02	62,61	17,42	61,96
3	0,06250	117,00	18,93	121,17	17,42	119,57
4	0,03125	229,06	19,26	239,16	17,22	235,30

Die Resultate beider Versuchsreihen stimmen untereinander vollständig genügend und können daher zu einen gemeinsamen Mittel vereinigt werden. Diese mittleren Werthe sind in der folgenden Tafel zusammengestellt, wo R_{18}^a und R_{18}^b die Resultate der beiden einzelnen Reihen bedeuten, R_{18} das Mittel und endlich δ die Differenzen zwischen R_{18}^a und R_{18}^b , ausgedrückt, in Procenten der Grösse R_{18} .

Tafel 11.

N ^o	p	R_{18}^b	R_{18}^a	R_{18}	Δ
1	0,25002	31,84	31,80	31,82	+ 0,13
2	0,12500	61,96	62,03	62,00	— 0,11
3	0,06250	119,57	119,77	119,67	— 0,17
4	0,03125	235,30	235,27	235,28	+ 0,01

Die Differenzen zwischen den Widerständen der 3 letzten Lösungen sind nicht grösser als die zwischen den beiden der ersten Lösung; es sind also die Differenzen nicht dem Bereitungsverfahren zuzuschreiben, da ja N^o 1 in beiden Versuchen dieselbe Lösung ist. Aber auch den Messungen der Widerstände sind die Abweichungen kaum zuzuschreiben und lassen sich wohl am wahrscheinlichsten durch Unsicherheiten in den Temperaturmessungen erklären. Es genügt nämlich in der Temperatur einen Fehler von 0,05 zu machen, um im Widerstande einen Fehler von 0,15 Procent zu erhalten. Diese zwei Versuchsreihen beweisen daher wie vorzüglich die Kohlrausch'sche Beobachtungsmethode ist.

7. $K_2(2NO_3)$ Aequivalent = 202,27. Der käuflich bezogene Kalisalpeter enthielt Chlor in geringer Menge; ich reinigte das Salz mit Silberlösung, krystallisierte es dreimal um, trocknete es anhaltend im Luftbade und liess es über Chlorcalcium abkühlen. Es wurden darauf durch Abwägung 4 Lösungen bereitet, eine jede von 500^{cmc}. In der folgenden Tabelle bedeutet Q das Gewicht des Salzes, p ist durch Division von Q durch das Aequivalentgewicht erhalten.

Tafel 12.

Nr	Q	p	R	T	r	t	R_{18}
1	25,2839	0,25000	37,29	18,41	39,33	15,93	37,63
2	12,6416	0,12500	68,39	18,74	73,47	15,45	69,56
3	6,3212	0,06250	129,62	18,25	137,82	15,49	130,36
4	3,1598	0,03124	244,69	18,59	260,12	15,78	247,96

8. K_2SO_4 Aequivalent = 174,27. Das käufliche Salz erwies sich bereits recht rein, ich habe es jedoch noch 3 mal umkrystallisiert. Darauf wurde das Salz lange Zeit im Luftbade getrocknet und über Phosphorsäureanhydrit abgekühlt. Von diesem Salze wurden durch Abwägung 7 Lösungen verschiedener Stärke bereitet. Die Gewichte des Salzes sind unter Q angeführt.

Tafel 13.

Nr	Q	p	R	T	r	t	R_{18}
1	25,2997	0,29035	35,73	20,61	38,13	17,03	37,47
2	21,7996	0,25017	40,77	19,88	43,34	17,19	42,57
3	12,6496	0,14517	65,40	20,28	70,16	17,09	68,80
4	6,3254	0,07259	121,30	20,04	129,59	17,09	127,03
5	5,4508	0,06256	138,74	19,91	146,28	17,32	144,30
6	3,1624	0,03629	230,21	18,81	237,38	17,49	234,61
7	2,7247	0,03127	265,61	18,37	269,46	17,99	269,36

9. K_2CO_3 Aequivalent = 138,37. Das kohlensaure Kali habe ich bereits vor mehreren Jahren als chemisch reines Material aus dem Laboratorium des Technologischen Institutes von meinem Collegen Professor Beilstein erhalten; und habe ich in der That in

demselben keinerlei Beimengungen nachweisen können. Ich präparierte eine Lösung von angenähert $\frac{1}{4}$ Äquivalent und brachte sie durch Verdünnung auf $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ Äquivalent Stärke. Die beiden ersten Lösungen habe ich mit normirter Salzsäurelösung titrirt, wobei ich folgende Concentrationen fand:

für № 1..... 0,23638 Äquivalente
» № 2..... 0,11794 »

Das Mittel aus beiden Bestimmungen giebt für № 1 — 0,23608 und für № 2 — 0,11804 Äquivalente. Die Stärke der übrigen Lösungen ist hieraus berechnet.

Tafel 14.

№	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,23608	45,47	18,44	50,87	13,80	45,98
2	0,11804	84,49	18,27	94,24	13,68	85,06
3	0,05902	153,62	19,17	176,15	13,44	158,22
4	0,02951	287,69	19,29	330,90	13,40	297,34

10. K_2CrO_4 Äquivalent = 194,47. Dieses Salz habe ich aus sorgfältig gereinigtem rothem Chromsaurem Kali bereitet. Eine Lösung des gelben Salzes von angenähert $\frac{1}{2}$ Äquivalent wurde auf $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ Äquivalent verdünnt; die zweite dieser Lösungen von $\frac{1}{8}$ Äquivalent wurde analysirt. Ich fällte zu dem Zwecke die Lösung mit titrirtem Chlorbarium im Ueberschuss; aus dem Ueberschuss fällte ich kohlensauren Baryt durch kohlensaures Ammoniak, und löste den Niederschlag in titrirter Salzsäure. Ich fand auf diese Weise, aus 3 gut stimmenden Analysen, die Stärke der Lösung = 0,13191 Äquivalente, woraus dann die Stärke der übrigen Lösungen berechnet wurde.

Tafel 15.

№	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,26382	38,26	18,58	43,36	13,10	38,80
2	0,13191	70,64	19,06	78,75	14,37	72,47
3	0,06596	133,83	18,63	144,95	15,19	135,77
4	0,03298	253,46	18,28	269,31	15,63	255,63

11. $K_2C_2O_4 + H_2O$ Aequivalent = 184,2. Ich habe reines käufliches oxalsaures Kali dreimal umkrystallisirt und ohne Erwärmung über Phosphorsäureanhydrit anhaltend getrocknet. Es wurde eine Lösung bereitet, aus 46,0005 gr. auf 1000^{cmc}. Hieraus bestimmt sich die Stärke zu 0,24973 Aequivalenten. Die übrigen Lösungen wurden durch Verdünnung erhalten und ihre Stärke berechnet.

Tafel 16.

N ^o	<i>p</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>R</i> ₁₈
1	0,24973	40,39	19,70	42,77	16,81	41,79
2	0,12486	74,62	19,80	78,71	17,26	77,52
3	0,06243	138,01	20,24	145,92	17,63	144,80
4	0,03122	260,03	19,95	270,89	18,35	273,27

12. $K_2H_2O_2$ Aequivalent = 112,3. Ueber das Aetzkali liegen 2 Untersuchungsreihen vor.

a. In der ersten Reihe löste ich reines käufliches Aetzkali (Kalium hydricum purissimum) und verdünnte dann die Lösung 2, 4 und 8fach. Die Stärke der zweiten und dritten Lösung bestimmte ich durch Titriren mit Salzsäure. Hierbei zeigte sich in der Lösung eine beträchtliche Menge kohlensauren Kali's, dessen Gehalt ich besonders bestimmte durch Füllen mit Chlorbarium. Beim Titriren mit Salzsäure wurden Aetzkali und das kohlensaure Salz zusammen bestimmt. Mit Salzsäure fand ich als Summe beider Verbindungen

in der 2. Lösung 0,22113

» » 3. » 0,11056

Kohlensaures Kali wurde gefunden

in der 1. Lösung 0,01476

» » 2. » 0,00753

und im Mittel 0,01486 und 0,00743

Die Differenzen zwischen den ersten Zahlen und diesen letzten geben den Gehalt an Aetzkali. In der folgenden Tabelle bedeutet *p* den Gehalt an Aetzkali, *p*₁ den an kohlensauren Salz.

Tafel 17.

N ^o	p_1	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,02972	0,41254	10,48	17,64	10,58	16,38	10,45
2	0,01486	0,20627	19,40	18,32	19,92	16,30	19,55
3	0,00743	0,10313	37,52	18,32	38,77	15,74	37,68
4	0,00372	0,05156	71,93	18,82	75,31	16,17	72,98

b. Für die zweite Versuchsreihe habe ich das Aetzkali selbst hergestellt aus reinem Kalk und kohlensaurem Kali. Das Präparat war sehr rein, enthielt keine Kohlensäure und nur eben nachweisbare Spuren von Kieselsäure. Die hergestellte Lösung wurde durch successives angenähertes Halbiren verdünnt, wobei indessen Sorge getragen war, dass die Lösung nur mit solcher Luft in Berührung kam, welcher die Kohlensäure entzogen war; auch das zum Verdünnen erforderliche Wasser war durch Kochen von der Kohlensäure befreit und noch heiss in die zum Verdünnen benutzten Flaschen gebracht worden. Es ist nicht erforderlich alle Vorsichtsmassregeln hier näher zu beschreiben, es sei nur hervorgehoben, dass nur während der Messung des Widerstandes die Kohlensäure der Luft hatte absorbirt werden können. Dass in dieser Zeit sich nur wenig kohlensauren Kalis bildete, dafür sprechen die guten Uebereinstimmungen von drei Messungen, die unmittelbar eine nach der andern angestellt wurden. Nur die letzte Probe habe ich fortlassen müssen, da ich während des Versuches in der Arbeit auf etwa 1 Stunde unterbrochen wurde und nach Wiederaufnahme derselben den Widerstand der Lösung merkbar grösser fand.

Die 3 Lösungen wurden mit Salzsäure titirt und ergaben die in der Tabelle angeführten Concentrationen.

Tafel 18.

N ^o	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,07688	52,26	18,42	53,62	16,78	52,61
2	0,04086	96,77	18,35	98,92	16,87	97,28
3	0,02117	183,94	18,55	194,29	16,05	186,20

13. Na_2Cl_2 Aequivalent = 117,01. Schon als rein bezogenes Kochsalz wurde 3 mal umkrystallisirt, im Luftbade stark und anhaltend erhitzt und über Phosphorsäureanhydrit abge-

kühlt. Alle 4 Lösungen wurden durch Abwägen der Salzproben für 500^{cm} Lösung hergestellt. Die Gewichte und daraus berechneten Concentrationen der Lösungen sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Tafel 19.

Nr	<i>Q</i>	<i>p</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>R</i> ₁₈
1	14,6260	0,25000	39,38	20,13	42,01	17,46	41,62
2	7,3128	0,12499	72,67	20,87	79,21	17,17	77,74
3	3,6566	0,06251	137,02	21,26	150,14	17,21	147,58
4	1,8283	0,03125	262,40	21,25	287,76	17,28	283,18

14. $\text{Na}_2\text{2(NO}_3\text{)}$ Aequivalent = 107,09. Das Natronsalpeter habe ich wie das Kochsalz behandelt; durch 3faches Umkrystallisiren gereinigt, stark erwärmt und über Phosphorsäureanhydrit gekühlt. Die Lösungen wurden durch Abwägen der Salzmengen für 500^{cm} bereitet.

Tafel 20.

Nr	<i>Q</i>	<i>p</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>R</i> ₁₈
1	21,2606	0,24999	41,08	22,33	46,08	17,05	45,18
2	10,6364	0,12507	77,38	21,21	84,71	17,11	83,12
3	5,3179	0,06253	144,95	21,22	157,50	17,57	156,02
4	2,6686	0,03138	273,04	21,75	294,89	17,97	294,72

15. Na_2SO_4 Aequivalent = 142,09. Das Glaubersalz wurde 3 mal krystallisirt, stark erwärmt und über Phosphoranhydrit abgekühlt. Die Lösungen wurden durch Wägungen hergestellt.

Tafel 21.

Nr	<i>Q</i>	<i>p</i>	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>R</i> ₁₈
1	17,7698	0,25016	51,98	21,21	59,35	15,89	56,43
2	8,8850	0,12506	91,73	21,31	104,65	15,84	99,55
3	4,4425	0,06253	165,38	21,39	188,58	15,91	179,73
4	2,2212	0,03126	308,57	20,68	338,07	16,82	329,05

16. Na_2CO_3 Äquivalent = 106,09. Die Soda wurde 3mal krystallisirt, im Luftbade getrocknet und über Phosphorsäureanhydrit abgekühlt. Die Lösungen wurden aus, für 500^{cmc}, abgewogenen Salzmengen hergestellt.

Tafel 22.

Nr	Q	p	R	T	r	t	R ₁₈
1	13,2608	0,24999	57,37	21,19	64,40	16,30	61,96
2	6,6300	0,12499	101,79	20,26	113,19	16,22	108,17
3	3,3149	0,06249	180,91	20,64	202,56	16,25	193,93
4	1,6568	0,03123	329,71	20,76	370,99	16,16	354,48

Die Stärke der zwei ersten Lösungen habe ich ausserdem durch Titirung mit Salzsäure bestimmt; für die erste Lösung fand ich 0,24998, für die zweite 0,12522 Äquivalente. Diese Concentrationen stimmen sehr gut mit den aus dem Gewicht berechneten überein; ich habe indessen nur die letzteren angenommen, weil ich sie für genauer halte.

17. Na_2CrO_4 Äquivalent = 162,69. Das gelbe chromsaure Salz des Natrons habe ich mir nach Bunsens Methode durch Glühen vom Chromxyd mit Salpetersaurem Natron, Auflösen und Auskrystallisiren dargestellt. Vor dem Abwägen wurde das Salz stark erhitzt und über Aetzkali gekühlt. Die stärkste Lösung wurde 2, 4 und 8 mal verdünnt. Die zweite Lösung wurde wie das entsprechende Kalisalz analysirt. Es ergab sich eine Stärke von 0,14201 Äquivalenten. Die Stärke der übrigen Lösungen ist hieraus berechnet.

Tafel 23.

Nr	p	R	T	r	t	R ₁₈
1	0,28402	45,75	20,18	48,60	17,77	48,33
2	0,14201	81,75	20,48	87,14	17,74	86,63
3	0,07100	149,22	20,81	159,60	17,73	158,69
4	0,03550	277,60	20,58	298,59	17,57	295,31

18. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}_2$ Äquivalent = 80,10. Wie für das Aetzkali sind auch für das Aetznatron zwei Versuchsreihen gemacht.

a. Für den ersten Versuch benutzte ich reines käufliches Natron (natrium hydricum purissimum). Ich stellte aus ihm die erste Lösung her und erhielt die andern durch Verdünnung der ersten. In der Lösung war eine beträchtliche Menge kohlensauren Natrons enthalten, dessen Gehalt ich in der 2. und 3. Lösung ermittelte und resp. 0,01563 und 0,00793 fand. Der mittlere Gehalt an kohlensaurem Natron ergibt sich hieraus für die 2. Lösung zu 0,01571, für die dritte zu 0,00785 Äquivalenten. Durch Titrieren mit Salzsäure wurde der Gehalt an Aetznatron mit kohlensaurem Salz zusammen gefunden und zwar in der 2. Probe 0,32368, in der dritten 0,16184 Äquivalente. Für die übrigen Lösungen wurde die Stärke durch Rechnung gefunden. In der folgenden Tabelle bedeutet p den Gehalt an Aetznatron, p' den an kohlensaurem Salz.

Tafel 24.

N	p_1	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,03142	0,64736	8,22	19,72	8,87	15,88	8,51
2	0,01571	0,32368	14,37	20,04	15,36	16,81	15,03
3	0,00786	0,16184	27,11	19,67	29,08	16,11	28,03
4	0,00393	0,08092	51,33	19,82	55,65	16,21	53,53

b. Für die 2. Versuchsreihe habe ich das Aetznatron genau so hergestellt und behandelt wie das Aetzkali in Punkt 12, b. Die Lösungen waren frei von Kohlensäure und enthielten nur Spuren von kieselsaurem Natron. Die Stärke der Lösungen wurde durch Titrieren mit Salzsäure ermittelt.

Tafel 25.

N	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,12820	34,00	21,24	37,48	16,12	36,20
2	0,06285	66,55	20,96	73,25	16,17	70,65
3	0,03014	134,92	21,41	150,31	15,98	144,58
4	0,01596	259,74	20,19	282,32	15,80	271,00

19. Am_2Cl_2 Äquivalent = 106,92. Dieses Salz habe ich im Handel sehr rein erhalten. Beim Erhitzen eines Grammes desselben blieb auf einem Platinblech ein kaum merk-

licher Rückstand, der in einem Tropfen Wasser gelöst, bei Zusatz eines Tropfens Silberlösung, eine ganz schwache Trübung gab; ein Zusatz von Bariumsalz trübte den Tropfen nicht. Der Rückstand betrug noch nicht 0,1 mgr., die auf meiner Waage mit Sicherheit nachweisbar sind. Auf diese Prüfungen hin habe ich das Salz nicht weiter gereinigt. Ich stellte mir aus dem Salze, welches sorgfältig getrocknet war, eine Lösung von angenähert $\frac{1}{4}$ Äquivalent her, die ich dann durch Halbiren weiter verdünnte. Die Stärke der dritten Lösung bestimmte ich durch Fällung mit Silberlösung, wobei ich einen Gehalt von 0,06270 Äquivalent fand. Die übrigen Lösungen sind hieraus berechnet.

Tafel 26.

N	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,25080	31,33	20,46	33,96	16,48	32,96
2	0,12540	59,39	20,66	64,59	16,81	62,98
3	0,06270	114,17	20,60	123,04	17,16	120,47
4	0,03135	223,72	19,96	232,31	18,17	233,13

20. $Am_2 2(NO_3)$ Äquivalent = 160,00. Dieses Salz wurde vor mehreren Jahren auf meine Bestellung in der hiesigen chemischen Fabrik des Dr. Erdmann hergestellt; es war sehr rein, und wurde nicht weiter gereinigt, da die Widerstandsmessungen selbst dafür bürgten, dass irgendwelche wesentliche Verunreinigungen nicht vorhanden waren. Ich habe das Salz 3 Wochen lang über Phosphorsäureanhydrit getrocknet und wog dann 4 zu den Lösungen erforderliche Salzmen gen ab; diese Gewichte sind unter Q angegeben.

Tafel 27.

N	Q	p	R	T	r	t	R_{18}
1	20,0007	0,25001	33,98	20,14	37,75	14,84	35,50
2	9,9997	0,12500	63,65	20,48	71,19	15,20	67,65
3	5,0001	0,06250	122,68	19,92	134,71	15,46	127,86
4	2,5011	0,03126	235,93	19,54	259,75	15,51	244,03

21. Am_2SO_4 Aequivalent = 132,00. Ich habe das Salz rein hergestellt aus Ammoniac-Lösung und Schwefelsäure bis zu neutraler Reaction und habe es dann noch 2 mal krystallisirt. Die Lösungen wurden nach Gewicht bereitet.

Tafel 28.

Nr	Q	p	R	T	r	t	R_{18}
1	16,4998	0,25000	42,21	20,15	46,31	15,94	44,30
2	8,2496	0,12500	77,76	19,66	83,72	16,42	80,81
3	4,1238	0,06248	142,64	19,65	152,89	17,07	149,20
4	2,0630	0,03124	263,87	16,67	277,02	17,37	273,42

22. Am_2CrO_4 Aequivalent = 150,40. Ich habe das gelbe Salz aus dem sauren, dem rothen, durch Sättigung mit Ammoniac gewonnen und habe es zweimal umkrystallisirt. Die Lösungen wurden nach Gewicht bereitet, nachdem das Salz über Chlorkalium, in einer an Ammoniac reichen Atmosphäre, getrocknet war. Da dieses Salz indessen leicht einen Theil seines Ammoniak abgibt, so fällte ich aus der zweiten Lösung die Chromsäure durch Barytsalzlösung, die vor und nach der Fällung titrirt wurde. Auf diesem Wege fand ich aus der zweiten Lösung einen Gehalt von 0,12715, während dieselbe, aus dem Gewichte berechnet 0,12682 betrug. Diese Zahlen differiren so wenig, dass ich das Salz als mit Ammoniak gesättigt betrachtet habe.

Tafel 29.

Nr	Q	p	R	T	r	t	R_{18}
1	19,0751	0,25366	45,75	20,18	48,60	17,77	48,33
2	9,5373	0,12682	81,75	20,48	87,14	17,74	86,63
3	4,7678	0,06340	149,22	20,81	159,60	17,73	158,69
4	2,3843	0,03171	277,60	20,58	298,59	17,57	295,31

23. $K_2H_22(SO_4)$ Aequivalent = 272,27. Halbgesättigtes schwefelsaures Kali habe ich aus gesättigtem Salze und Schwefelsäure gewonnen. Ich habe das Salz untersucht ohne

es auf seine Reinheit zu prüfen. Später stiegen mir Zweifel über die Reinheit desselben auf und ich unterzog der Untersuchung noch ein zweites Salz. Es liegen auf diese Weise zwei Versuchsreihen vor.

a. Durch anhaltendes Erhitzen von K_2SO_4 und H_2SO_4 gewonnen. Es wurden 5 Lösungen nach Gewicht hergestellt.

Tafel 30.

Nr	Q	p	R	T	r	t	R ₁₈
1	34,0341	0,25000	15,25	18,44	15,80	16,54	15,42
2	17,0169	0,12500	27,54	19,13	28,41	16,29	27,88
3	8,5084	0,06250	49,85	18,71	51,53	16,12	50,31
4	4,2542	0,03125	88,71	19,14	92,31	16,10	90,48
5	2,1271	0,01562	158,96	19,01	164,17	16,44	161,01

b. Eine zweite Probe des sauren schwefelsauren Kalis erhielt ich aus dem Laboratorium des Technologischen Institutes. Ich trocknete das Salz andauernd im Luftbade, kühlte es über Phosphorsäureanhydrit ab und wog davon 67,8279 gr. für 1000^{cmc} Lösung ab. Die übrigen Lösungen erhielt ich durch Verdünnen der ersten. Die Stärke der ersten Lösung betrug 0,24912 Aequivalent. Ich habe darauf die 3 ersten Proben mit Ammoniac-lösung titrirt und die Stärke gefunden: 0,24796 — 0,12458 und 0,06278. Bestimmt man die Stärke der zweiten Lösung aus den Titrirungen der 1. und 3., so hat man für diese Lösung drei Werthe:

0,12398

0,12458

0,12556

Im Mittel 0,12470

Hieraus erhält man für die erste Lösung die Stärke 0,24940 statt 0,24912 wie sie das Gewicht des Salzes ergibt. Die Zahlen stimmen bis auf 0,1 Procent. Ich habe daher das Salz für rein gehalten und als Stärke der Lösungen die aus den Wägungen bestimmten Werthen angenommen.

Tafel 31.

N	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,24912	15,52	20,96	15,88	16,63	15,76
2	0,12456	27,64	20,62	28,70	16,88	28,38
3	0,06228	50,10	19,85	51,89	16,69	51,15
4	0,03114	89,98	19,16	93,75	16,41	91,86

Obgleich die Widerstände in den Tafeln 30 und 31 wenig von einander differiren, so sind diese Differenzen doch grösser als die Beobachtungsfehler und ich glaube daraus folgern zu dürfen, dass das von mir bereitete Salz etwas freie Schwefelsäure enthielt. Aus diesem Grunde habe ich nur die letzten Zahlen als richtig angenommen und die in Tafel 30 gegebenen nicht weiter berücksichtigt.

24. $K_2H_22(CO_3)$ Aequivalent = 200,27. Halbgesättigtes kohlensaures Kali wurde durch dreifaches Umkrystallisiren aus reinem käuflichem Salz gewonnen. Es wurde eine Lösung von angenähert $\frac{1}{4}$ Aequivalent bereitet und dann weiter verdünnt. Die erste Lösung titrirte ich mit Ammoniak und Salzsäure und fand ihre Stärke 0,23750. Die Stärke der übrigen Lösungen ist hieraus berechnet.

Tafel 32.

N	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,23750	44,46	18,63	49,40	15,07	45,73
2	0,11875	84,25	18,70	92,44	14,75	85,70
3	0,05938	157,36	19,00	172,16	15,04	161,10
4	0,02969	293,37	19,50	324,82	15,17	304,26

25. $K_2Cr_2O_7$ Aequivalent = 276,40. Sehr reines im Handel bezogenes Salz wurde 3 mal umkrystallisirt, stark erhitzt und über Phosphorsäureanhydrit abgekühlt. Die Lösungen wurden durch Wägungen bereitet; die Stärke der 3. Lösung bestimmte ich ausserdem durch titrirte Chlorbariumlösung. Ich fand die Stärke 0,07073 Aequivalente, während aus dem Gewichte des Salzes die Stärke 0,07063 folgt. Ich habe die letztere Bestimmung, als die sicherere, beibehalten.

Tafel 33.

Nr	Q	p	R	T	r	t	R ₁₈
1	39,0507	0,28257	35,64	19,62	39,64	15,01	37,05
2	18,3005	0,13242	71,09	19,62	78,64	15,13	73,75
3	9,7618	0,07063	127,60	19,11	138,26	15,67	131,04
4	4,8812	0,03532	248,78	18,14	258,51	16,41	247,99

26. $K_2H_22(C_2O_4) + 2H_2O$ Aequivalent = 292,0. Ich habe das käufliche Salz dreimal umkrystallisirt und über Phosphorsäureanhydrit getrocknet. Die Lösungen wurden durch Verdünnung bereitet und die zweite von ihnen titirt, wobei ich die Stärke 0,11170 fand.

Tafel 34.

Nr	p	R	T	r	t	R ₁₈
1	0,22340	95,08	19,17	101,76	15,71	97,34
2	0,11170	155,85	20,17	168,34	15,79	162,04
3	0,05585	272,04	19,24	291,79	15,40	278,42
4	0,02792	473,88	20,29	514,97	15,83	494,38

27. $Na_2H_22(CO_3)$ Aequivalent = 168,09. Reines käufliches Salz habe ich dreimal umkrystallisirt und dann durch Verdünnung die Lösungen hergestellt. Die dritte Lösung wurde mit Ammoniak und Salzsäure titirt; sie ergab eine Stärke von 0,12076 Aequivalent; die Stärke der übrigen Lösungen wurde hieraus berechnet.

Tafel 35.

Nr	p	R	T	r	t	R ₁₈
1	0,24152	62,91	18,11	66,51	15,74	63,08
2	0,12076	116,55	18,44	120,30	15,32	112,78
3	0,06038	201,08	18,91	217,18	15,79	205,78
4	0,03019	373,48	19,10	405,53	16,00	384,85

28. $Am_2H_22(SO_4)$ Aequivalent = 240,08. Das Salz wurde dreimal umkrystallisirt. Die erste Lösung erhielt ich aus 52,7965 gr. auf 1000^{cmc} Lösung, die übrigen durch Verdünnen.

Tafel 36.

Nr	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,21995	16,46	19,94	17,09	16,20	16,79
2	0,10998	30,30	20,17	31,36	16,35	30,90
3	0,05499	54,74	20,20	57,30	16,47	56,28
4	0,02750	98,45	20,08	103,08	16,38	101,05
5	0,01375	176,25	19,82	184,56	16,88	181,40

29. $Am_2H_22(CO_3)$ Aequivalent = 158,00. Das Salz wurde dadurch herdestellt, dass durch eine gesättigte Lösung von Ammonium carbonicum purissimum Kohlensäure durchgeleitet wurde bis sich Krystalle bildeten, welche auf einer porösen Thonplatte getrocknet wurden. Die Lösungen wurden durch Verdünnen hergestellt. Die Stärke der ersten Lösung bestimmte ich durch Fällung von kohlensaurem Baryt, der durch titrirte Salzsäure bestimmt wurde. Die Stärke der übrigen Lösungen ist aus der ersten berechnet.

Tafel 37.

Nr	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,13620	75,94	18,41	78,77	16,34	76,50
2	0,06810	141,63	18,21	148,95	15,67	142,24
3	0,03405	268,50	18,09	282,83	15,50	269,00
4	0,01702	509,81	18,27	528,90	15,96	512,04

30. $Am_2Cr_2O_7$ Aequivalent = 234,13. Reines im Handel erhaltenes Salz habe ich dreimal umkrystallisirt und die Lösungen durch Verdünnung der ersten erhalten. In der ersten Lösung wurde die Chromsäure durch eine titrirte Lösung von Chlorbarium gefällt und bestimmt. Die Stärke der übrigen Lösungen ist aus der ersten berechnet.

Tafel 38.

Nr	p	R	T	r	t	R_{18}
1	0,35336	30,29	21,42	33,87	15,92	32,52
2	0,17668	56,54	21,55	63,18	16,21	60,99
3	0,08834	107,64	21,29	119,41	16,56	115,88
4	0,04417	206,99	20,99	229,35	16,28	211,19

III. Reductionen auf Lösungen äquivalenter Stärke.

Die in den Tabellen 4 — 38 aufgeführten Widerstände sind mit einander direct nicht vergleichbar, weil sie sich auf Lösungen beziehen, die nicht äquivalente Concentrationen besitzen. Um die Zahlen vergleichbar zu machen müssen sie noch einer Reduction auf äquivalente Stärken unterzogen werden. Nun zeigt ein Blick auf vorstehende Tafeln, dass die Widerstände in keiner einfachen Beziehung zu den Stärkegraden der Lösungen stehen und dass das Gesetz der Proportionalität zwischen Leitungsfähigkeit und Concentrationsgrad durchaus nicht Anwendung findet. Es wachsen nämlich, ohne Ausnahme, die Widerstände langsamer als die Concentrationen abnehmen. Um eine Reduction auf äquivalente Concentrationsgrade ausführen zu können, müssen demnach Interpolationsformeln hergeleitet werden, die den Zusammenhang zwischen Stärke und Leitungsfähigkeit innerhalb der Beobachtungsgrenzen ausdrücken. Um die Form dieser Interpolationsgleichungen aufzufinden, die nicht nur für die untersuchten vier Concentrationsgrade Gültigkeit hätten, sondern auch anwendbar wären für viel weiter gehende Verdünnungen, habe ich für Salzsäure und Schwefelsäure eine grössere Anzahl von Lösungen untersucht, da mir die übrigen Verbindungen demselben Gesetze zu folgen schienen wie diese zwei Säuren.

Um die Interpolationsformeln herzuleiten ist es bequemer die Beobachtungsergebnisse in veränderter Form darzustellen. Um Lösungen eines und desselben Stoffes, jedoch von verschiedener Concentration, mit einander vergleichbar zu machen, habe ich die Widerstände nicht auf gleiche Querschnitte bezogen, sondern auf solche, welche eine gleiche Molekelanzahl der Verbindung enthalten. Die Widerstände solcher Querschnitte werden gefunden, wenn man den beobachteten Widerstand mit der Stärke der Lösung p multiplicirt, so dass dieser Widerstand $p \cdot R_{18}$ wird. Wäre das Gesetz der umgekehrten Proportionalität zwischen Widerstand und Stärke gültig, so müssten die Producte $p \cdot R_{18}$ für alle Lösungen

desselben Salzes constant sein und sie würden den Widerstand einer Lösung ausdrücken, welche ein Aequivalent des Salzes in 1000^{cmc} enthält, bei einem Querschnitt und Electrodenabstände, wie sie bei den Versuchen stattfanden. Dass eine Constanz des Productes $R_{18} \cdot p$ nicht besteht, ersieht man schon aus den vorhergehenden Tafeln, noch deutlicher indessen aus der folgenden Tabelle 39, wo die Resultate für alle Salze zusammengestellt sind. Die Abweichung der Producte vom constanten Werthe giebt ein Maass für die Abweichung vom Gesetze des Proportionalität.

Viele Verbindungen sind in Stärkegraden von genau $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ Aequivalent auf ein Liter Lösung genommen; daher wird die Rechnung vereinfacht, wenn man statt des Productes $p \cdot R_{18}$ das andere $4pR_{18}$ bildet. Der Factor $4p$ beträgt für solche Verbindungen resp. 1 — $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$. Der Widerstand $4pR_{18}$ bezieht sich auf eine Lösung von $\frac{1}{4}$ Aequivalent im Liter.

Für die ferneren Deductionen ist es vortheilhaft von dem Widerstande zu der Leitungsfähigkeit überzugehen, die, zur Vermeidung kleiner Brüche, noch mit 1000 multiplicirt werden soll. Wenn diese Leitungsfähigkeit mit L bezeichnet wird, so findet man sie aus dem Ausdrucke:

$$L = \frac{1000}{4pR_{18}}$$

Hier bezeichnet also L die Leitungsfähigkeit der Lösungen mit gleicher Molekelanzahl, nicht nur für aequivalente Lösungen verschiedener Verbindungen, sondern auch für Lösungen einer und derselben Verbindung aber von verschiedenen Concentrationsgraden. Denkt man sich die Molekeln in der Lösung als Fäden von einer Electrode zur anderen gehend, und betrachtet einen jeden solchen Faden als Leiter, so drückt L die Summe der Leitungsfähigkeiten dieser Fäden aus, und da in aequivalenten Lösungen die Zahl der Fäden dieselbe ist, so ist L proportional der Leitungsfähigkeit eines Fadens. Ich werde in Zukunft L die *aequivalente* Leitungsfähigkeit nennen.

Ohne hier in eine Prüfung der Interpolationsformeln einzugehen, soll nur bemerkt werden, dass ich 4 verschiedene Formeln benutzt habe. Es erwies sich, dass alle Chlorverbindungen und ebenso die der Salpetersäure und endlich auch das Aetzkali und Aetznatron durch eine Gleichung von der Gestalt:

$$L = a(1 - bp^{0.5})$$

ausgedrückt werden. Die Leitungsfähigkeit der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze wird gut ausgedrückt durch die Gleichung

$$L = a \left(1 + \frac{b}{p^{0.2}} \right)$$

Nur das schwefelsaure Ammoniak wird besser ausgedrückt durch

$$L = a \left(1 + \frac{b}{p^{0,3}} \right)$$

Für die Leistungsfähigkeit aller andern Salze gilt die Gleichung

$$L = a(1 - bp^{0,1})$$

Für die verschiedenen Salze habe ich die Coefficienten a und b gewöhnlich aus den Untersuchungen an den zwei äussersten Lösungen, der stärksten und der schwächsten, berechnet, die zweite und dritte Lösung dienten zur Controlle; betrugen die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung für diese 2 Lösungen mehr als 0,1, jedoch weniger als 0,2, so wurde die Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate gemacht. Differenzen über 0,2 kamen bei 4 Concentrationsgraden einer Lösung nicht vor. Mit den auf diese Weise ermittelten Coefficienten a und b berechnete ich dann die Leitungsfähigkeiten für 5 Concentrationen von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{64}$ Aequivalent im Litre Lösung. Die Resultate dieser Berechnungen sind in der folgenden Tabelle angeführt, wo der Index bei L den Bruchtheil des Aequivalentes angiebt, welcher in 1000^{cmc} der Lösung enthalten ist, auf welche sich L bezieht.

Tafel 39.

N.	Salz.	L_4	L_8	L_{16}	L_{32}	L_{64}
1	H_2Cl_2	98,1	102,2	105,1	107,2	108,5
2	$H_22(NO_3)$	96,8	101,3	104,5	106,8	108,4
3	H_2SO_4	58,5	63,6	68,3	73,7	79,9
4	H_2CrO_4	75,0	79,2	82,3	84,4	85,9
5	$H_2C_2O_4$	22,1	29,5	34,8	38,5	41,1
6	K_2Cl_2	31,3	32,5	33,3	33,9	34,4
7	$K_22(NO_3)$	26,4	29,0	30,8	32,1	33,0
8	K_2SO_4	23,5	25,7	27,8	29,7	31,5
9	K_2CrO_4	24,6	26,4	28,2	29,7	31,3
10	$K_2C_2O_4$	23,4	25,5	27,5	29,3	31,0
11	K_2CO_3	22,9	24,8	26,7	28,4	29,9
12	$K_2H_2O_2$	59,3	61,0	62,1	63,0	63,6
13	Na_2Cl_2	23,7	25,7	27,2	28,2	29,0
14	$Na_22(NO_3)$	21,9	24,2	25,8	26,9	27,7
15	Na_2SO_4	17,6	20,0	22,2	24,2	26,0

N ^o	Salz.	L_4	L_8	L_{16}	L_{32}	L_{64}
16	Na_2CrO_4	18,6	20,7	22,6	24,4	26,0
17	Na_2CO_3	16,2	18,5	20,6	22,6	24,5
18	$Na_2H_2O_2$	50,7	53,5	55,5	56,9	57,9
19	Am_2Cl_2	30,3	32,0	33,3	34,2	34,8
20	$Am_22(NO_3)$	28,2	30,3	31,7	32,8	33,5
21	Am_2SO_4	22,6	25,0	27,2	29,2	31,2
22	Am_2CrO_4	20,4	22,7	24,8	26,8	28,6
23	$K_2H_22(SO_4)$	63,6	70,5	78,3	87,4	97,7
24	$K_2Cr_2O_7$	24,2	25,8	27,4	28,8	30,1
25	$K_2H_22(C_2O_4)$	11,1	13,5	15,7	17,8	19,7
26	$K_2H_22(CO_3)$	22,9	24,6	26,1	27,6	28,7
27	$Na_2H_22(CO_3)$	16,3	18,1	19,8	21,4	22,9
28	$Am_2H_22(SO_4)$	65,2	73,7	79,2	87,7	98,1
29	$Am_2Cr_2O_7$	21,4	23,7	25,8	27,8	29,6
30	$Am_2H_22(CO_3)$	22,4	24,2	25,9	27,4	28,9

IV. Schlussfolgerungen.

1. Einfluss der Concentration.

Der Einfluss, welchen die Concentration einer Lösung auf ihre Leitungsfähigkeit ausübt, bildet nicht den Hauptgegenstand meiner Untersuchung; dieser Einfluss ist aber von so hervorragender Bedeutung für alle Fragen über den Widerstand von Electrolyten, dass ich gezwungen war diesen Einfluss experimentell zu prüfen. Da der Zusammenhang zwischen Leitungsfähigkeit und Stärke einer Lösung schon vor 30 und 20 Jahren von Wiedemann,⁷⁾ Hankel⁸⁾ und Beetz⁹⁾ untersucht worden und neuerdings von Kohlrausch und Grottrian¹⁰⁾ in einer gemeinsamen Arbeit, dann von Kohlrausch¹¹⁾ allein eingehend studirt worden ist, so könnte es scheinen, als ob eine fernere Untersuchung dieser Frage nicht erforderlich sei. Ich habe indessen die Resultate der erwähnten Arbeiten für meine Untersuchung nur in geringem Maasse verwehrt können, weil diese Arbeiten sich auf bedeutend stärkere Lösungen beziehen, als die von mir benutzten. Kohlrausch zieht

7) Poggendorf's Annalen Bd. XCIX, pag. 177.

8) Poggendorf's Annalen Bd. XLIX, pag. 69 und 255.

9) Poggendorf's Annalen Bd. CXVII, pag. 1.

10) Poggendorf's Annalen Bd. CLIV, pag. 1 und 215.

11) Poggendorf's Annalen Bd. CLIX, pag. 233.

freilich in seiner vortrefflichen Abhandlung Schlüsse auch auf äusserst verdünnte Lösungen; indessen scheinen mir diese Schlussfolgerungen nicht begründet genug zu sein und da sie theilweise mit den von mir gefundenen Resultaten in Widerspruch stehen, so muss ich diesen Punkt etwas näher berühren.

Für schwache Lösungen giebt Kohlrausch den Ausdruck:

$$k = \alpha p_1 - \beta p_1^2,$$

wo k die Leitungsfähigkeit (bei gleichem Querschnitt) und p die Stärke der Lösung bezeichnet, unter welcher Kohlrausch das Gewicht des Salzes auf 100 Gewichtseinheiten der Lösung versteht. In meiner Abhandlung ist die Stärke auf 1000 Volumeinheiten der Lösung bezogen und nicht als absolutes sondern als Aequivalentgewicht des Salzes ausgedrückt. Es ist daher

$$p_1 = 10 \frac{A}{s} p,$$

wo A das Aequivalentgewicht, s die Dichtigkeit und p die Stärke der Lösung nach meiner Ausdrucksweise bedeuten. Für alle Lösungen eines Salzes ist A constant, für so schwache Lösungen, wie ich sie benutzt, ist $s = 1$, und daher $p_1 = d p$ wo d eine Constante. Dieser Werth von p_1 in den Kohlrausch'schen Ausdruck eingesetzt, giebt

$$k = \alpha p - c p^2$$

woraus man nach Division durch p erhält

$$L = a(1 - bp)$$

wo $\frac{c}{a}$ mit b und $\frac{k}{p}$ mit L bezeichnet ist.

Hier hat L dieselbe Bedeutung wie in meinen Interpolationsformeln, es ist die äquivalente Leitungsfähigkeit. Es kann daher der Ausdruck von Kohlrausch mit meinen Interpolationsformeln verglichen werden.

Nach pag. 29 und 30 wird die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Concentration im Allgemeinen ausgedrückt durch eine Gleichung von der Gestalt:

$$L = a(1 - bp^m),$$

denn auch der Ausdruck

$$L = a\left(1 + \frac{b}{p^{0.2}}\right)$$

lässt sich auf diese Form bringen.

Zwischen der Interpolationsformel von Kohlrausch und der meinigen besteht demnach der Unterschied, dass bei Kohlrausch die Stärke in der ersten Potenz auftritt, bei mir hingegen in der m^{ten} , wo m ein ächter Bruch ist.

Die Constanten a und β seiner Interpolationsformel leitet Kohlrausch aus nur zwei Beobachtungen her, an Lösungen von 5 und 10 Procent. Daher liegt auch gar kein Criterium vor, ob eine Gleichung von der Gestalt wie Kohlrausch sie anwendet, den wirklichen Zusammenhang zwischen Stärke und Leitungsfähigkeit zum Ausdruck bringt. Aus diesem Grunde kann ich die Frage nach diesem Zusammenhange durch die Arbeiten Kohlrauschs, was schwache Lösungen anbetrifft, nicht als abgeschlossen betrachten und sehe meine Untersuchungen als eine Ergänzung der von Kohlrausch begonnenen an.

Der erste Schluss, der sich aus meinen Beobachtungen, in Bezug auf den Einfluss der Concentration ziehen lässt, besteht darin, dass die aequivalente Leitungsfähigkeit für alle von mir untersuchten Verbindungen, mit wachsender Concentration der Lösungen abnimmt oder mit zunehmender Verdünnung wächst. Es folgt dies aus der allgemeinen Gestalt der Interpolationsformeln:

$$L = a(1 - bp^m),$$

wo L die Leitungsfähigkeit bei aequivalenten Querschnitten bedeutet. Bezeichnet man die Leitungsfähigkeit bei gleichen Querschnitten mit λ , so ist:

$$\lambda = a(p - bp^{m+1}),$$

woraus folgender Satz folgt:

1. Die Leitungsfähigkeit schwacher Lösungen wächst langsamer als ihre Stärke.

Dieser Satz gilt für alle von mir untersuchten chemischen Verbindungen, unter denen sich auch die Chloride des Kaliums und Ammoniums befinden, für welche Kohlrausch nachgewiesen hat, dass bei stärkeren Concentrationen die Leitungsfähigkeit dem Salzgehalte proportional ist, für das erste Salz bei schwächeren Concentration sogar den entgegengesetzten Gang befolgt. Dieser Widerspruch, der nur theilweise durch die Ausdrucksform für die Stärke einer Lösung, gehoben wird, findet seine Erklärung wahrscheinlich darin, dass Kohlrauschs schwächste Lösung noch immer concentrirter war als meine stärkste. Nach Kohlrausch hatten die schwächsten von ihm untersuchten Lösungen des K_2Cl_2 und Am_2Cl_2 eine Stärke von 4,9 und 5,0 Procent, während meine stärksten Lösungen nur 3,7 und 2,6 Procent Salz enthielten.

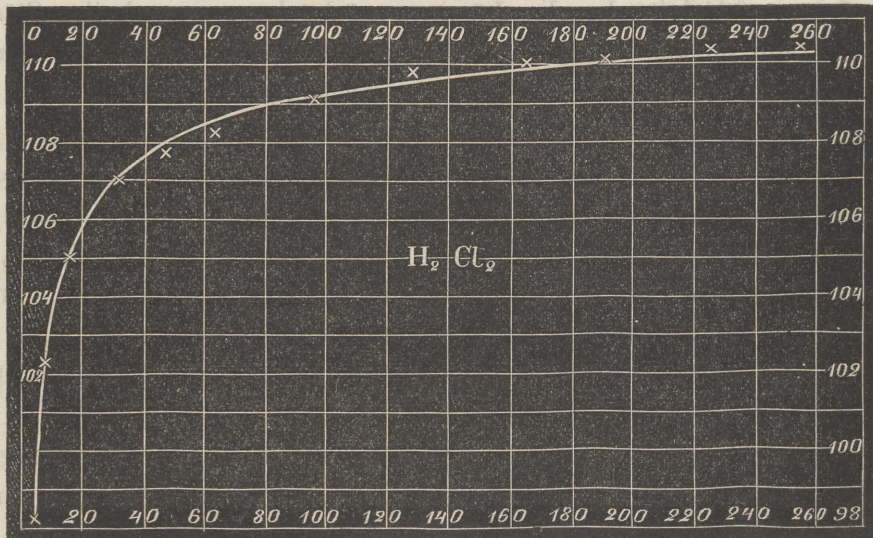
Um die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von dem Concentrationsgrade näher kennen zu lernen habe ich zuerst eine grosse Reihe schwacher Lösungen von Salzsäure untersucht. Die Resultate dieser Messungen sind in folgender Tafel angeführt, in welcher,

wie früher p die Stärke der Lösung und L ihre äquivalente Leitungsfähigkeit bezeichnet; ausserdem ist noch die Grösse s angegeben, die den reciproken Werth von p bedeutet und die man *Schwäche* der Lösung nennen kann, so dass $s = \frac{1}{p}$ ist

Tafel 40.

Nr.	p	s	L	L_s	$L-L_s$	L_4	$L-L_4$
1	0,25102	3,98	98,2	98,1	+0,1	98,2	0
2	0,12551	7,97	102,3	102,1	+0,2	102,2	+0,1
3	0,06275	15,94	105,2	105,0	+0,2	105,0	+0,2
4	0,03138	31,87	107,0	107,0	0	107,0	0
5	0,02087	47,92	107,7	108,0	-0,3	107,9	-0,2
6	0,01569	63,74	108,2	108,5	-0,3	108,4	-0,2
7	0,01043	95,84	109,1	109,1	0	109,0	+0,1
8	0,00784	127,5	109,8	109,6	+0,2	109,4	+0,4
9	0,00604	165,5	110,0	109,9	+0,1	109,7	+0,3
10	0,00522	191,7	110,1	110,0	+0,1	109,9	+0,2
11	0,00444	225,1	110,4	110,1	+0,3	110,0	+0,4
12	0,00392	255,0	110,5	110,2	+0,3	110,1	+0,4

Um die Gestalt der Gleichung zu finden, welche die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Stärke der Lösung ausdrückt, habe ich diese Abhängigkeit graphisch ausgedrückt,



indem ich die Schwäche der Lösung als Abscisse, ihre Leitungsfähigkeit als Ordinate in ein Coordinatennetz eintrug. Auf diese Art ist die Curve in beistehender Zeichnung erhalten. Die Curve zeigt, dass mit Verdünnung der Lösung die aequivalente Leitungsfähigkeit anfangs rasch wächst, dann mehr constant wird und sich allmählich einem Grenzwerthe nähert, den indessen eine bis auf $\frac{1}{225}$ Aequivalent verdünnte Lösung noch nicht erreicht hat, d. h. eine solche Lösung, die 0,30 gr. H_2Cl_2 im Liter enthält. Man sieht hieraus, wie selbst für ausserordentlich schwache Lösungen das Gesetz der Proportionalität zwischen Leitungsfähigkeit und Salzgehalt keine Anwendung findet.

Von verschiedenen Gleichungen, durch welche man die Curve analytisch ausdrücken könnte, hat die einfachste und die Gestalt der Curve gut wiedergebende, die Form:

$$L = a \left(1 - \frac{b}{\sqrt{s}} \right)$$

oder durch Ersetzung von $\frac{1}{s}$ durch p :

$$L = a(1 - bp^{0.5})$$

Die numerischen Werthe der Coëfficienten a und b , aus allen 12 Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, sind

$$a = 111,97$$

$$b = 0,2447.$$

Die erste dieser Constansten bezeichnet den Grenzwert, zu welchem die aequivalente Leitungsfähigkeit bei wachsender Verdünnung strebt, die zweite Constante bestimmt die Krümmung der Curve und dient als Maass für die Abweichung vom Gesetze der Proportionalität zwischen Leitungsfähigkeit der Lösung und ihrer Stärke.

Wie weit die Gleichung die Gestalt der Curve genau darstellt sieht man sowohl aus der vorhergehenden Tabelle 40, wie auch aus beistehender Zeichnung. Die für die beobachteten Concentrationsgrade berechneten Leitungsfähigkeiten sind in der Tabelle unter L_s angegeben und nebenan stehen die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung. In der Zeichnung ist die Curve nach der Gleichung construiert, und die Beobachtungsergebnisse als Kreuze eingetragen, die von der Curve sich nur sehr wenig entfernen. Die berechneten Leitungsfähigkeiten weichen von den beobachteten nur um 0,3 Procent ab. Betrachtet man die Gleichung als strengen Ausdruck der Gesetzmässigkeit und die Abweichungen als Beobachtungsfehler, so kann man den wahrscheinlichen Fehler einer Beobachtung berechnen, der nur 0,14 Procent beträgt und den unvermeidlichen Beobachtungsfehler nicht übersteigt. Dann sind 5 Fehler unter dem Werthe des mittleren und 7 über demselben, so dass den Anforderungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung Genüge gethan ist.

Nur für die Salzsäure sind so viele Beobachtungen gemacht, für die meisten anderen Verbindungen sind nur 4 Concentrationen untersucht und zwar die 4 stärksten von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{32}$ Aequivalent. Wollte man für die anderen Salze ähnliche Curven construiren, so hätte man sie nach den 4 ersten Punkten zu bauen. Es fragt sich daher mit welcher Genauigkeit die Construction nach diesen 4 Punkten ausgeführt werden kann, oder aber, wie scharf die Interpolationsformel für die äussersten Verdünnungen aus den Concentrationen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{32}$ Aequivalent bestimmt wird.

Die Untersuchungen über die Lösungen der Salzsäure entscheiden auch diese Frage. Berechnet man nämlich die Coëfficienten a und b aus den vier ersten Beobachtungen, so erhält man die Werthe

$$a = 111,81 \quad \text{statt } 111,97$$

$$b = 0,2428 \quad \text{»} \quad 0,2447$$

Die Leitungsfähigkeiten, mit diesen neuen Coëfficienten a und b berechnet, sind in der Tabelle 40 unter L_4 angeführt und wie man sieht stimmen sie fast vollständig mit den aus allen Beobachtungen berechneten. Es folgt hieraus, dass die Gestalt der Curve durch die vier ersten Beobachtungen vollkommen ausgeprägt ist, und deshalb konnte ich mich im Allgemeinen mit der Untersuchung der 4 ersten Lösungen begnügen.

Eine ähnliche Untersuchungsreihe, wie für die Salzsäure, habe ich auch für die Schwefelsäure gemacht, nur habe ich hier 7 Concentrationen von $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{100}$ Aequivalent untersucht. Die Beobachtungsergebnisse für die Schwefelsäure habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tafel 41.

Nº	p	s	L	L_s	$L-L_s$
1	0,16048	6,23	62,3	62,0	+0,3
2	0,08024	12,46	66,4	66,5	-0,1
3	0,04012	24,92	71,3	71,6	-0,3
4	0,02647	37,78	75,1	75,1	0
5	0,02006	49,85	77,3	77,5	-0,2
6	0,01324	75,56	81,7	81,5	+0,2
7	0,01003	99,70	84,2	84,4	-0,2

Die Curve für die Schwefelsäure ist in beistehender Zeichnung gegeben, wobei der für die Salzsäure gewählte Maasstab beibehalten ist. Eine Vergleichung beider Curven zeigt, dass die Schwefelsäure einem andern Gesetze folgt, als die Salzsäure, indem das Ansteigen der Curve der ersten Säure gleichmässiger verläuft als das der zweiten und sich nicht so schnell einem Grenzwerte nähert.

Von den verschiedenen Gleichungen, welche diese Curve ausdrücken, habe ich die Form:

$$L = a(1 + bs^{0,2})$$

oder auch

$$L = a(1 + bp^{-0,2})$$

gewählt. Ich hätte allerdings auch eine andere Gestalt der Gleichung wählen können mit negativem Werthe von b und positivem Exponenten von p , da aber die oben angeführte die Beobachtungsergebnisse mit genügender Genauigkeit wiedergibt und ich bei meinen Interpolationen nicht, oder doch nur sehr wenig aus den Grenzen der Beobachtung hinaustrete, so habe ich nicht nach einer andern Gestalt der Curve gesucht.

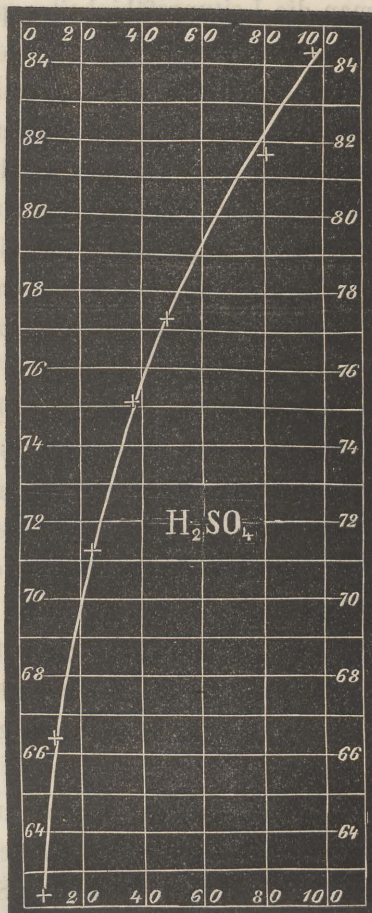
Die Constanten a und b habe ich nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt und für sie folgende Werthe gefunden:

$$a = 31,92$$

$$b = 0,6542$$

Mit diesen Constanten sind die Werthe L_s in vorhergehender Tabelle berechnet und mit ihnen ist die Curve auf vorstehender Zeichnung construirt, während die Beobachtungsergebnisse als Kreuzchen eingetragen sind. Wie man sieht ist auch hier die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine durchaus genügende. Betrachtet man nämlich, wie früher, die Differenzen $L - L_s$ als Fehler der Beobachtungen, so erhält man für den wahrscheinlichen Fehler einer Beobachtung den Werth von 0,2 Procent, eine Grösse die wohl kaum über die Genauigkeit einer Beobachtung hinausgeht.

Den Grund für die Aenderung der aequivalenten Leitungsfähigkeit mit der Concentration einer Lösung wird man veranlasst in der Reibung der Ionen zu suchen. Denn acceptirt man Quincke's und Clausius's Anschauung über den Vorgang der Electrolyse, so hat



man die Leitungsfähigkeiten proportional den Geschwindigkeiten anzusehen, mit denen die Ionen an einander vorübergeführt werden; eine Verminderung dieser Geschwindigkeiten sucht man alsdann, naturgemäss, in Widerständen, die sich gegen die Bewegungen äussern und von solchen Widerständen ist der zunächst auf der Hand liegende, der Reibungswiderstand. Ist dem wirklich so, dann kann man erwarten eine Analogie zu finden zwischen dem Einfluss der Concentration auf die innere Reibung der Lösungen und auf das Leitungsvermögen. Als Maass der inneren Reibung dient bekanntlich der Zähigkeitscoefficient oder dessen reciproker Werth, der von Grottrian die Fluidität genannt worden ist. Es ist demnach zu erwarten, dass zwischen Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen eine gewisse Beziehung besteht. Auf einen solchen Zusammenhang hat zuerst Wiedemann in seiner schon citirten Abhandlung aufmerksam gemacht, wobei er jedoch ausdrücklich hervorhebt, dass man eben nichts mehr erwarten kann, als eine Aehnlichkeit zwischen Zähigkeit und galvanischem Widerstande zu finden, weil die Zähigkeit bedingt wird durch die Verschiebung eines Flüssigkeitstheilchens gegen die übrigen, während bei der Electrolyse sich die Theilchen der Ionen an denen der Flüssigkeit reiben. In neuerer Zeit ist die Frage wiederum von Grottrian¹²⁾ in zwei Aufsätzen behandelt worden und hat zu dem Resultate geführt, dass der Einfluss der Temperatur auf die Fluidität und die Leitungsfähigkeit ein sehr ähnlicher ist. Ausserdem hat Grottrian aufmerksam gemacht auf mehrfache Analogien zwischen Leitungsfähigkeit und Fluidität für verschiedene Lösungen.

Wiedemann kommt durch seine Betrachtungen zu dem Schlusse, dass für sehr schwache Lösungen die Widerstände wahrscheinlich den Zähigkeiten proportional sind und umgekehrt proportional der Stärke der Lösungen. Nach Wiedemann ist dann

$$r = c \frac{z}{p},$$

wo z die Zähflüssigkeit, p die Stärke und r der galvanische Widerstand sind; c bedeutet eine für verschiedene Salze verschiedene Constante.

Bezeichnet man das Leitungsvermögen mit λ und mit f die Fluidität, so erhält man die andere Gleichung:

$$\lambda = \frac{1}{c} fp$$

und wenn man schliesslich $\frac{\lambda}{p} = L$ macht, so gelangt man zu der Gleichung

$$L = Cf,$$

wo L die aequivalente Leitungsfähigkeit bedeutet.

12) Poggendorf's Annalen Bd. CLX, pag. 267; Bd. CLVII, pag. 130 und 237.

Da nach meinen Versuchen L ausgedrückt wird durch

$$L = a(1 - bp^m)$$

so muss, wenn Wiedemann's Schlussfolgerung richtig

$$f = k(1 - bp^m).$$

sein, d. h. das Gesetz für die Fluidität in ihrer Abhängigkeit von der Concentration muss durch dieselbe Gleichung ausgedrückt werden, welche auch die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Concentration ausdrückt, und für die eine wie für die andere Grösse muss der Coëfficient b derselbe sein.

Um diese Schlussfolgerung zu prüfen habe ich die von Grotrian für die Salzsäure angeführten Zahlen benutzt. Bei der Vergleichung seiner Resultate mit denen von Poiseuille führt Grotrian¹³⁾ die Fluidität für schwache Lösungen der Salzsäure an. Diese Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tafel 42.

Nº	q	p	f_g	f_p	f_4	$f_g - f_4$	$f_p - f_4$
1	6,72	0,9206	0,9226	0,9528	0,923	0%	3,1%
2	3,67	0,5027	0,9588	0,9730	0,948	1,2	2,5
3	0,79	0,1082	0,9913	0,9936	0,986	0,5	0,8
4	0,40	0,0548	0,9956	0,9974	0,996	0	0,1

In dieser Tabelle bedeutet p den Procentgehalt der Lösung, f_g die Fluidität nach Grotrian, f_p die aus Poiseuille's Versuchen. Bestimmt man aus der 1ten und 4ten Fluidität nach Grotrian die Constanten a und b der Gleichung

$$f = k(1 - bp^{0,5})$$

so erhält man die Werthe:

$$k = 1,0192$$

$$b = 0,09874$$

Mit diesen Coëfficienten berechnet erhält man die unter f_4 angeführten Fluiditäten, welche von den von Grotrian bestimmten um 1,2 und 0,5 Procent abweichen. Grösser sind die

13) Poggendorf's Annalen Bd. CLX, pag. 267.

Abweichungen von den Poiseulle'schen Zahlen und betragen bis 3 Procent. Der Coefficient b für die Fluidität weicht ganz beträchtlich von dem aus den Widerstandsmessungen hergeleiteten ab, der 0,2447 gefunden wurde, so dass ersterer $2\frac{1}{2}$ mal grösser ist als der Letztere. Hieraus ist man jedoch noch nicht berechtigt, die Wiedemann'sche Schlussfolgerung zu verwerfen, weil sich mehrere Gründe anführen lassen, in Folge deren der aus Grotrians Beobachtungen hergeleitete Coefficient unrichtig sein kann. Es beziehen sich nämlich die Zahlen obiger Tabelle auf die Temperatur 11,2 während die Leitungsfähigkeiten auf 18° bezogen sind; nun zeigen aber die Versuche Grotrians, dass der Temperaturcoefficient für die Fluidität mit der Concentration der Lösung sehr beträchtlich variirt. So beträgt derselbe z. B. 0,0185 für eine Lösung von 30 Procent und 0,0239 für eine solche von 5 Procent. In Folge dessen wird aber auch der Coefficient b mit der Temperatur variiren. Ein anderer und viel wesentliche Umstand liegt darin, dass Grotrian zur Herleitung der in der Tafel angeführten Fluiditäten, dieselben aus Beobachtungen an 5 und 10 procentiger Säure hergeleitet hat mit Hülfe einer quadratischen Gleichung von der Gestalt:

$$f = cp - kp^2,$$

ohne indessen die Anwendbarkeit dieser Gleichung nachgewiesen zu haben.

Ich habe versucht den Coefficienten b aus den Versuchsergebnissen Grotrians für 5 und 10 procentige Säure direct herzuleiten, ohne vorher auf schwächere Concentrationen zu interpoliren. Die Stärke dieser Lösungen, in Aequivalenten auf 1000^{cm} ausgedrückt ist $p = 1,116$ und 0,558 und die Fluiditäten für 18° sind 1,1488 und 1,0566. Hieraus berechnet sich der Coefficient

$$b = 0,2963,$$

ein Werth, der mit dem aus den Widerstandsmessungen hergeleiteten in sehr naher Uebereinstimmung steht.

Für die Schwefelsäure liegen Versuche von Wiedemann vor, aus denen der Coefficient b berechnet werden kann. Die Resultate Wiedemanns, aus Grotrians Aufsatz genommen, sind in der Tafel 43 gegeben:

Tafel 43.

Nº	q	p	f_g	f_w	f_3	$f_g - f_3$	$f_w - f_3$
1	114,2	1,165	0,8224	0,8285	0,8285	0,7%	0%
2	59,0	0,602	0,8900	0,9116	0,8872	0,3	2,7
3	33,7	0,344	0,9298	0,9434	0,9434	1,5	0

Berechnet man die Coëfficienten a und b nach der Gleichung

$$f = k(1 + bp^{-0.2})$$

mit Hülfe der Fluiditäten der 1ten und 3ten Lösungen aus Wiedemann's Beobachtungen, so erhält man

$$k = 0,4127$$

$$b = 1,039$$

und mit diesen Coëfficienten die unter f_3 angeführten Fluiditäten, welche mit den Grotrian'schen Zahlen bis 1,5 Procent stimmen. Der Coëfficient b weicht ziemlich beträchtlich von dem aus Widerstandsmessungen gefundenen ab, doch kaum so viel, dass man daraus folgern dürfte, es bestände keine Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Fluidität.

Leider ist von Grotrian keine Schwefelsäure unter 10 Procent Stärke gemessen worden und kann daher eine Rechnung mit seinen Zahlen kaum mit Erfolg durchgeführt werden; mit Benutzung der 2 schwächsten Lösungen Wiedemann's erhält man:

$$b = 0,337$$

Aus den Versuchen von Grotrian habe ich noch für einige andere Salze die Coëfficienten b berechnet, indem ich hierzu stets die zwei schwächsten der von Grotrian untersuchten Lösungen benutzte. Die Resultate dieser Rechnungen stelle ich in der folgenden Tafel zusammen, in welcher p und p_1 die zwei Concentrationsgrade bedeuten, aus denen der Coëfficient b berechnet wurde.

Tafel 44.

Nº	Verbind.	p	p_1	b Fluid.	b Leit.
1	$H_2 Cl_2$	0,558	1,116	0,2936	0,2447
2	$H_2 SO_4$	0,344	1,165	0,337	0,654
3	$H_2 2(NO_3)$	0,492	0,984	0,1019	0,2759
4	$K_2 Cl_2$	0,666	1,406	0,0556	0,2933
5	$Na_2 Cl_2$	0,425	1,282	0,3478	0,4746
6	$Am_2 Cl_2$	0,454	0,901	0,0321	0,3365

Ich habe die von Grotrian gegebenen Stärkegrade der Lösungen, welche sich, wie früher erwähnt, auf das Gewicht der Lösung beziehen, nicht auf das Volumen derselben

umgerechnet, weil die Correctionen dadurch nur gering gewesen wären und die Resultate nur sehr wenig afficirt hätten.

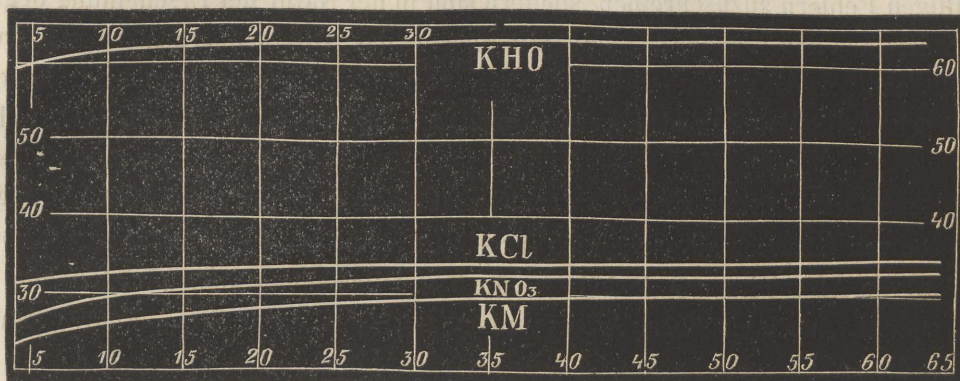
Aus der Vergleichung der Werthe von b für die Leitungsfähigkeit mit denen für die Fluidität ersieht man, dass dieselben zwar nicht unbeträchtlich von einander abweichen, aber doch nicht in dem Maasse, dass man sie nicht für analoge Grössen halten dürfte. Wie weit die Analogie zwischen diesen Grössen geht, lässt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmateriale nicht genau bestimmen und müssen zu dem Zwecke eingehendere Untersuchungen über die Fluidität stark verdünnter Lösungen gemacht werden. Ich habe dieselben schon eingeleitet und auch schon mehrere Beobachtungsreihen an Lösungen verschiedener Salze gemacht, es ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen sichere numerische Werthe zu erlangen, obgleich einige Facta, wenn auch nur qualitativ, doch schon festgestellt sind. Da in meinen Arbeiten eine längere Unterbrechung eintritt und ich die Veröffentlichung vorliegender Abhandlung nicht verzögern will, so sollen die Untersuchungen über die Fluidität Gegenstand eines besonderen Aufsatzes bilden. Ich werde jedoch, vorausgreifend, mich auf einige Resultate stützen, die ich bereits gefunden und welche mir bei der Auseinandersetzung der mich hier beschäftigenden Frage nothwendig sind. Ich will hier nochmals hervorheben, dass die Verschiedenheiten der Coefficienten b für Leitungsfähigkeit und Fluidität aus geringen Beobachtungsfehlern erklärt werden können, wie man das an den zwei für die Salzsäure gefundenen Werthen sieht. Vor der Hand glaube ich daher annehmen zu dürfen, dass der Einfluss der Concentration auf Fluidität und aequivalente Leitungsfähigkeit schwacher Lösungen ein ähnlicher ist und durch analoge Gesetze ausgedrückt wird.

2. Einfluss des electronegativen Jons, des Anion.

Um den Einfluss des Anions auf die aequivalente Leitungsfähigkeit zu untersuchen, hat man letztere für die Verbindungen verschiedener Säuren mit einem gemeinschaftlichen Radical zu betrachten. Um eine solche Vergleichung anschaulicher zu machen habe ich die in Tafel 39 angeführten Leitungsfähigkeiten graphisch ausgedrückt, indem ich, wie früher, die Schwäche der Lösung als Abscissen, die aequivalenten Leitungsfähigkeiten als Ordinaten eingeführt habe. Der Maasstab für die nun folgenden Curven ist gegen den der früheren, der Salzsäure und Schwefelsäure, wesentlich geändert.

Aus der Betrachtung dieser Curven kommt man zu einigen interessanten Schlussfolgerungen. Zu dem Zwecke will ich zuerst die Curve für die Kaliverbindungen betrachten, welche in nebenstehender Figur dargestellt ist. Die Verbindungen des Kali sind vollständiger untersucht als die eines jeden anderen Radicals, da hier sieben verschiedene Verbindungen vorliegen, für die andern Radicale aber nur 6 und 4.

Ganz oben und von allen andern Curven weit ab, steht das Aetzkali, dann folgen dicht bei einander die Verbindungen mit Chlor, Salpetersäure und der andern Säuren. Die Curven der Kali-Salze der Schwefelsäure, Chromsäure, Kohlensäure und Oxalsäure



liegen so nahe bei einander, dass ich ohne beträchtliche Vergrößerung des Maasstabes der Zeichnung die Leitungsfähigkeiten dieser Verbindungen nicht habe in die Zeichnung eintragen können. In der That wurden für Lösungen von $\frac{1}{64}$ Aequivalent folgende Leitungsfähigkeiten gefunden:

für	K_2SO_4	K_2CrO_4	$K_2C_2O_4$	K_2CO_3
	31,5	31,3	31,0	29,9

Um die Zeichnung nicht verworren zu machen habe ich aus den Leitungsfähigkeiten für diese 4 Salze das Mittel genommen und nach diesem die mit *KM* bezeichnete Curve gezogen. Da die Curven von K_2Cl_2 und K_22NO_3 auch nahe mit der von *KM* verlaufen, so folgt hieraus, dass die aequivalenten Leitungsfähigkeiten für schwache Lösungen verschiedener Kalisalze einander nahezu gleich sind. Eine wesentlich verschiedene Leitungsfähigkeit besitzt nur die Lösung des Aetzkali. Nun wissen wir aber, dass bei der Electrolyse des Aetzkali als positives Jon Wasserstoff auftritt, während man bei der Electrolyse der Kalisalze das Hydroxyd des Kaliums als positives Jon enthält. Hieraus folgt dann der Satz:

Alle Kalisalze besitzen bei gehöriger Verdünnung ihrer Lösungen eine gleiche aequivalente Leitungsfähigkeit, wenn sich bei der Electrolyse der Verbindungen dieselben positiven Jonen bilden.

Diesen Satz kann man auch in anderer Form so ausdrücken:

Die aequivalente Leitungsfähigkeit verdünnter Kalisalze wird nur bedingt durch die Bildung des positiven Jons, das negative Jon übt auf die Leitungsfähigkeit keinen directen Einfluss aus.

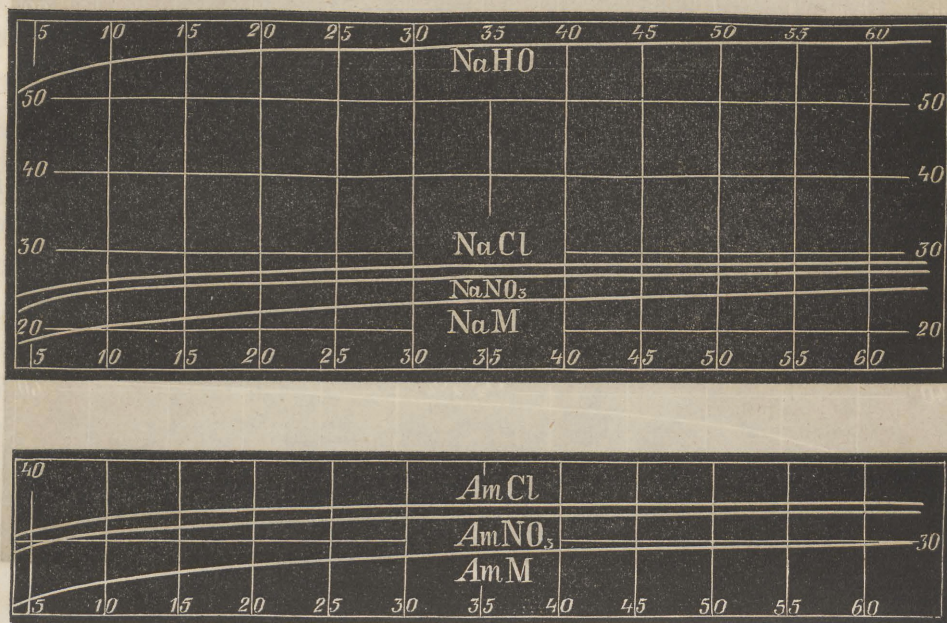
Die eben ausgesprochenen Sätze haben nur für sehr verdünnte Lösungen Gültigkeit, sie scheinen keine Anwendung für stärkere Concentrationsgrade zu finden. Alle Curven zeigen nämlich die gemeinsame Eigenschaft, sich immer mehr und mehr von einander zu entfernen je höher die Concentration der Lösung wird. Diese Abweichungen sind nicht etwa zufälligen Fehlern zuzuschreiben, sondern sind in der Natur der Erscheinung begründet. Man sieht dies aus der Regelmässigkeit, mit welcher das Auseinandergehen der Curven erfolgt, dann aus der Allgemeinheit der Erscheinung für die Verbindungen der andern Radicale und schliesslich sind die Differenzen auch beträchtlich grösser als die Beobachtungsfehler.

Sucht man nach dem Grunde, warum bei stärkerer Concentration die Leitungsfähigkeiten weiter von einander abweichen als für schwache Lösungen, so muss zuerst constatirt werden, dass die Abweichungen in keiner offenbaren Beziehung stehen weder zum Atomgewicht der Säure, noch zu ihrem Atomvolumen, noch endlich zu ihrem Aggregatzustande, indem z. B. die zwei Verbindungen, welche negative Jonen in Gasform geben, wie Chlorkali und Kohlensaures Salz die äussersten Leitungsfähigkeiten zeigen, erstere Verbindung die grösste, letztere die geringste. Die wahrscheinlichste Annahme, die man zur Erklärung der zunehmenden Verschiedenheit der Leitungsfähigkeiten machen kann, besteht darin, dass die Verschiedenheit bedingt wird durch die mit der Concentration für verschiedene Lösungen in ungleichem Maasse zunehmenden Reibungswiderstände, welche die positiven Jonen bei ihrer Bewegung erfahren, also wiederum in causalem Zusammenhange steht mit der Zähflüssigkeit der Lösung. Diese Annahme wird durch das vorliegende Beobachtungsmaterial über Fluidität von Lösungen unterstützt. So hat Poiseuille¹⁴⁾ für die von mir untersuchten Salze des Kali gefunden, dass Chlorkali die grösste und kohlensaures Kali die geringste Fluidität besitzt, während nach ihm die Fluiditäten des schwefelsauren und salpetersauren Kali zwischen den beiden ersten stehen und zwar das salpetersaure Salz näher zum Chlorkali, das schwefelsaure hingegen näher zum kohlensauren. Diese Resultate Poiseuille's habe ich vollkommen bestätigt gefunden. Gruppirt man demnach die Kalisalze einerseits nach zunehmender Leitungsfähigkeit und andererseits nach ihrer Fluidität, so wird in beiden Gruppen die Reihe der Salze dieselbe. Ich stehe daher nicht an die bei stärkeren Concentrationen sich bemerklich machende Verschiedenheit der äquivalenten Leitungsfähigkeiten der Lösungen den Widerständen zuzuschreiben, welche die positiven Jonen bei ihrer Bewegung in der Lösung erfahren, so dass das Leitungsvermögen in erster Instanz durch die sich bei der Electrolyse bildenden Jonen bedingt wird, wobei die negativen Jonen auf das Leitungsvermögen ganz ohne Einfluss sind, die Stärke der Lösung aber auf die Leitungsfähigkeit insofern von Einfluss ist, als hierdurch die Bewegungshindernisse für die positiven Jonen bedingt werden.

Genau zu denselben Schlussfolgerungen, zu welchen die Untersuchungen über das

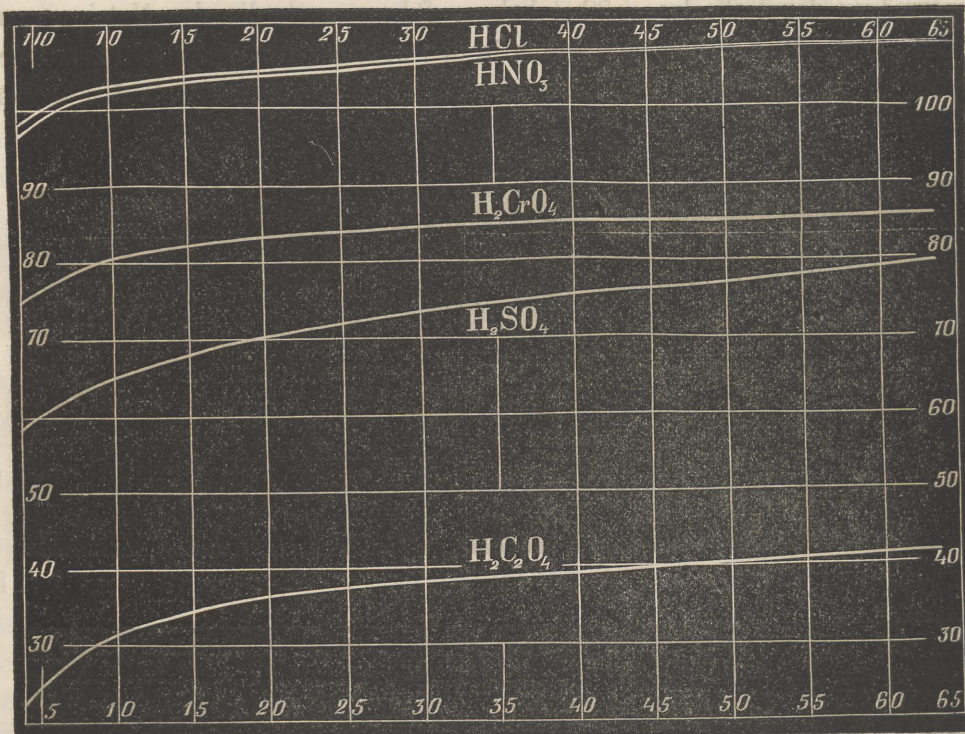
14) Annales de chimie et de physique 3 S. T. XXI, pag. 76.

Leitungsvermögen der Kalisalze geführt haben, führen auch die des Natriums und des Ammons, für welche die Leitungsfähigkeiten in den nebenstehenden zwei Zeichnungen dargestellt sind. Wiederum steht die Linie des Aetznatrons weit ab von den der übrigen



Salze, unter welchen die Curve des Chlornatriums obenan steht, dann die des salpetersauren Salzes und dann die übrigen folgen. Auch in der Gruppe der Ammoniumverbindungen ist die Reihenfolge der Salze in Bezug auf ihre Leitungsfähigkeit dieselbe, hier ist indessen zu bemerken, dass die Curve für Ammoniak, die also dem Aetzkali und Aetznatron zu entsprechen hätte, beträchtlich niedriger zu rücken wäre als für die übrigen Ammoniumverbindungen, indem bekanntlich Ammoniak ein sehr schlechter Leiter ist. Hierauf hat schon Kohlrausch aufmerksam gemacht und darauf hin die sehr wahrscheinliche Voraussetzung gemacht, dass die Constitution des wässrigen Ammoniaks wohl nicht analog den Hydroxyden des Kaliums und Natriums anzusehen ist.

Wenden wir uns nun schliesslich, indem wir die sauren Salze einem späteren Abschnitte überweisen, zu den Curven für die Wasserstoffsäuren, so sehen wir, dass auch hier im Allgemeinen die Stellung der Säuren dieselbe ist, wie in den früher betrachteten Verbindungen, doch gehen die Curven so weit auseinander, dass von einer Gleichheit der Leitungsfähigkeiten im Allgemeinen gar nicht die Rede sein kann. Vollkommen gleiche Leitungsfähigkeiten besitzen die Salzsäure und die Salpetersäure, dann bei sehr starker Verdünnung wahrscheinlich auch Schwefelsäure und Chromsäure, deren Curven sich ziemlich rasch nähern, aber doch von denen der Salpeter — und Salzsäure weit entfernt bleiben.



Aber wieder ganz anders verhält sich die Oxalsäure deren Leitungsfähigkeit bei starker Verdünnung nur die Hälfte derjenigen der Schwefelsäure beträgt. Wodurch für die Wasserstoffsäuren so grosse Verschiedenheiten in den Leitungsfähigkeiten bedingt werden, ist bei der mangelhaften Kenntniss über den Vorgang der Electrolyse dieser Säure nicht zu entscheiden. Immerhin verdient hervorgehoben zu werden, dass die Fluidität der Oxalsäure sehr viel geringer ist als die der Schwefelsäure¹⁵⁾ und die der letzteren wieder beträchtlich geringer als der Salzsäure.

Fasse ich die Betrachtungen über den Einfluss der negativen Jonen auf das Leitungsvermögen zusammen, so gelange ich zu folgendem Satze:

2. Die negativen Jonen üben auf die äquivalente Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen der Salze des K, Na und Am keinen Einfluss aus. Oder mit andern Worten: Alle Lösungen verschiedener Salze einer und derselben Base haben nahezu gleiche äquivalente Leitungsfähigkeit, wenn sich bei der Electrolyse dieselben positiven Jonen bilden und die Lösungen stark verdünnt sind.

¹⁵⁾ Ein Zusatz von Oxalsäure zu Wasser verringert die Fluidität des Wassers nahezu 5 mal stärker als ein äquivalenter Zusatz von Schwefelsäure.

3. Einfluss des positiven Ions, des Kation.

Um den Einfluss der Basen auf das aequivalente Leitungsvermögen bei den äussersten Verdünnungen der Lösungen zu bestimmen, habe ich die Interpolationsformeln benutzt, nach welchen die Leitungsfähigkeiten der Tabelle 39 berechnet wurden.

Für die Chloride und die Nitrate galt die Formel:

$$L = a(1 - bp^{1/2}).$$

Nach dieser Gleichung streben die aequivalenten Leitungsfähigkeiten einem Grenzwert zu, dem sie schon in Lösungen von $\frac{1}{64}$ Äquivalent sehr nahe kommen, den sie aber erst bei unendlich kleinem p erreichen. Die Grösse dieses Grenzwertes wird durch a ausgedrückt, welches, wie in Tabelle 39 zu sehen, dem Werthe von L_{64} schon sehr nahe kommt. Für die andern Salze kann ein solcher Grenzwert zwar nicht berechnet werden, doch lässt sich der Einfluss des positiver Jons auch aus den Lösungen von $\frac{1}{64}$ Äquivalent bestimmen. Für die Chloride und Nitrate habe ich nun folgende Werthe des Coefficienten a gefunden:

Für	<i>KCl</i>	<i>KNO₃</i>	<i>NaCl</i>	<i>NaNO₃</i>	<i>AmCl</i>	<i>AmNO₃</i>
a	35,4	35,2	30,8	29,6	36,4	35,3
Mittel	35,3		30,2		35,8	
oder	100		85,6		101,4	

Ganz ähnliche Verhältnisse findet man auch bei der Vergleichung der Leitungsfähigkeiten für die einzelnen Salze dieser Radicale. So ergibt sich das Mittel aus den Vergleichungen der Leitungsfähigkeiten von $\frac{1}{64}$ Äquivalentlösungen für die einzelnen entsprechenden Salze:

<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Am</i>
100	85,4	98,1

Demnach beträgt die Leitungsfähigkeit die Natriumsalze etwa 85 Procent derjenigen der Kalisalze, welche ihrerseits gleiche Leitungsfähigkeit besitzen wie die Salze des Ammoniak.¹⁶⁾

Eine ganz andere Leitungsfähigkeit als die übrigen Verbindungen des Kaliums und Natriums haben die Hydroxyde dieser Elemente. Bekanntlich giebt die Electrolyse dieser letzteren Verbindungen andere positive Jonen, indem an der Katode nur Wasserstoff ausgeschieden wird, während bei den Salzen ausser Wasserstoff sich auch noch die Hydroxyde bilden. Wegen der Bildung nur von Wasserstoff kann man erwarten, dass die Leitungsfähigkeiten der Hydroxyde vielmehr sich den Wasserstoffsäuren anschliessen als den Salzen

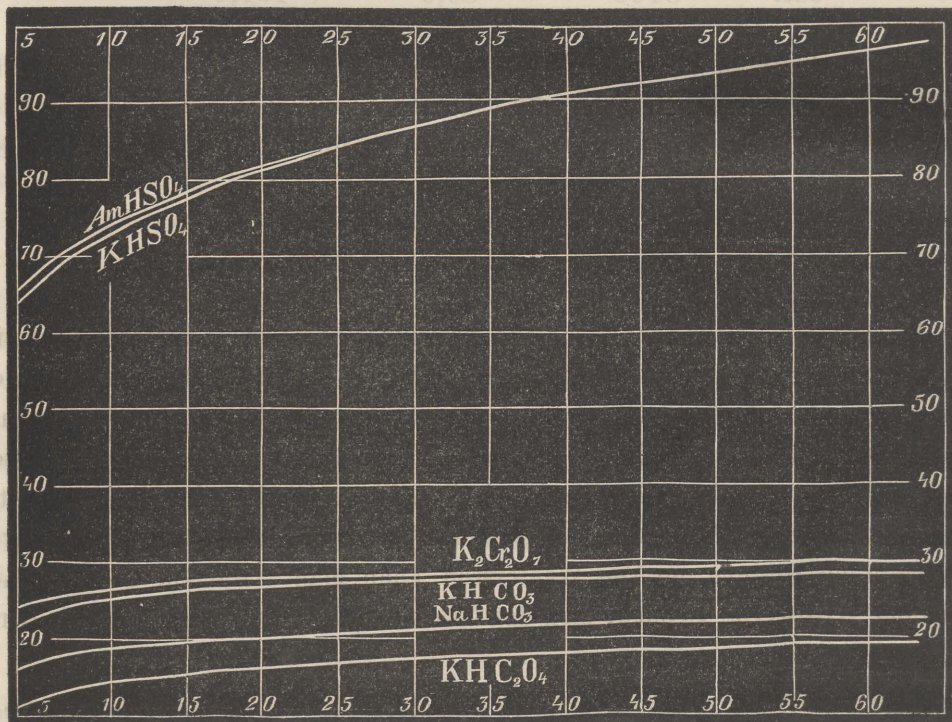
16) Schon Kohlrausch ist zu demselben Schluss gelangt, nur sind bei ihm die Verhältnisszahlen andere: 100 — 61 — 100. Siehe Göttinger Nachrichten 1876, pag. 213.

des Kali und Natron und dies findet auch in der That insoferne statt, als die Leitungsfähigkeit dieser Verbindungen sich am nächsten der der Schwefelsäure anschliessen. Dass die Leitungsfähigkeiten des Aetzkali und Aetznatron einander nicht gleich sind, könnte von einer verschiedenen Zähflüssigkeit der Lösungen bedingt sein, die erfahrungsmässig verschieden sind. Uebrigens nähern sich die Leitungsfähigkeiten der beiden Hydroxyde ganz merklich bei steigender Verdünnung der Lösung; bei $\frac{1}{4}$ Aequivalentlösung beträgt die Differenz zwischen ihnen 8,6, bei einer Lösung von $\frac{1}{64}$ Aequivalent aber nur 5,7.

Eine Beziehung zwischen Atomgewicht der positiven Ionen und ihren Leitungsfähigkeiten, wie ich sie in meiner früheren Arbeit über die Haloide glaubte gefunden zu haben, bestätigt sich nicht und muss wohl einem zufälligen Zusammentreffen zugeschrieben werden, und dem Umstande, dass damals stärkere Lösungen untersucht wurden.

4. Die Leitungsfähigkeit der sauren Salze.

Die Leitungsfähigkeit der sauren Salze ist in beifolgender Zeichnung dargestellt. Die Betrachtung der Curven für die Leitungsfähigkeit dieser Gruppe von Verbindungen



führt zu Schlussfolgerungen, welche die aus den früheren Beobachtungen gezogenen Schlüsse in vollem Maasse bestätigen. Zuerst bemerkt man, dass in den sauren schwefelsauren, den halbgesättigten, Salzen des Ammoniac und Kali, der Charakter der beiden Radicale, wie er aus den früher untersuchten Salzen hervortrat, sich auch hier bewährt, insoferne als die Leitungsfähigkeit für diese beiden Salze eine beinahe vollständig gleiche ist. Dasselbe zeigen die beiden rothen chromsauren und die doppelt kohlensauren Salze dieser Radicale, wie man das aus der Tafel 39 ersieht; auf die Zeichnung habe ich die Salze des Ammoniac nicht auftragen können ohne die Anschaulichkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Ferner wird man bemerken, dass die aequivalente Leitungsfähigkeit für das doppelte chromsaure Kali sehr nahezu gleich derjenigen des doppelt kohlensauren Kali ist, während beide beträchtlich abweichen von der Leitungsfähigkeit des doppelt oxalsauren Kali.

Während die gesättigten Salze der Basen gleiche aequivalente Leitungsfähigkeiten besitzen, zerfallen dagegen die der halbgesättigten Salze in 3 Gruppen, von denen die erste, die schwefelsauren Salze, eine die andern weit überragende Leitungsfähigkeit zeigt, die dritte hingegen eine beträchtlich geringere als die zweite Gruppe, welche von mehreren Salzen gleicher Leitungsfähigkeit gebildet wird. Diese Verschiedenheit in der Leitungsfähigkeit findet jedoch ihre vollständige Erklärung in dem Vorgange der Electrolyse dieser Salze, so weit derselbe untersucht ist und steht in vollem Einklange nicht nur mit den oben gefundenen Schlüssen, sondern auch mit der Auffassung, welche man sich von der Form gebildet hat, in welcher diese Salze in der Lösung enthalten sind.

Vergleicht man die Leitungsfähigkeit der halbgesättigten Salze mit derjenigen der gesättigten, so treten die Verschiedenheiten der drei Gruppen sehr deutlich hervor. Um diese Vergleichung übersichtlicher zu machen sind die chemischen Formeln der sauren Salze so gewählt, dass gleiche Aequivalente der Salze auch gleiche Aequivalente des Radicals, also des *K*, *Na* und *Am*, besitzen. So ist die Formel für das gesättigte schwefelsaure Kali K_2SO_4 für das halbgesättigte $K_2H_2 2SO_4$. In aequivalenten Lösungen ist demnach im halbgesättigten Salz die doppelte Menge Säure enthalten gegen die Menge letzterer im gesättigten Salz. Da nun aber nach dem früheren die Säuren als negative Jonen keinen Einfluss auf das aequivalente Leitungsvermögen ausüben, so muss man erwarten für das gesättigte und halbgesättigte Salz die gleiche aequivalente Leitungsfähigkeit zu finden, sobald die positiven Jonen der Electrolyse für beide Salze dieselben sind. Dies findet nachweislich statt für die beiden chromsauren Verbindungen des Kali, für das gelbe und das rothe Salz und, wie man nach Analogie zu schliessen berechtigt ist, wohl auch für die entsprechenden Salze des Ammoniac. Dem entsprechend finden wir denn auch in der That, dass die aequivalente Leitungsfähigkeit beider chromsauren Salze des Kali und ebenso die des Ammoniac einander gleich sind. Die Electrolyse des doppelt kohlensauren Kali ist, so viel ich weiss, nicht beobachtet und untersucht worden, doch kann man wohl erwarten, dass beide kohlensauren Salze, das gesättigte wie das halbgesättigte, gleiche positive Jonen liefern. Ihr aequivalentes Leitungsvermögen ist dasselbe.

Wie das auffallend geringe Leitungsvermögen des doppelt oxalsauren Kali zu erklären ist, kann aus Unkenntniss des Vorganges bei der Electrolyse dieses Salzes nicht gesagt werden.

Wesentlich verschieden ist die Electrolyse der zwei schwefelsauren Verbindungen des Kali. Bekanntlich nimmt man an, dass das saure Salz in der Lösung nicht besteht, sondern in das gesättigte, einfach saure Salz und in freie Schwefelsäure zerfällt, so dass man es in diesem Falle mit einem Gemenge zweier Lösungen zu thun hat. Nach dem Gesetze der Stromverzweigung müsste man erwarten, dass die Leitungsfähigkeit desselben der Summe der Leitungsfähigkeiten der einzelnen Lösungen entspräche, ein wenig modificirt durch Zähflüssigkeit der Lösung. Dass dem indessen nicht so ist, sieht man aus folgender Zusammenstellung:

Für Lösungen von	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	Aequivalent
Leitungsfähigkeit für $K_2 SO_4$	23,5	25,7	27,8	29,7	31,5	
» $H_2 SO_4$	58,5	63,6	68,3	73,7	79,9	
Summe	82,0	89,3	96,1	103,4	111,4	
Leitungsfähigkeit f. $K_2 H_2 2SO_4$	63,6	70,5	78,3	87,4	97,7	
Differenz	18,4	18,8	17,8	16,0	13,7	

Die Leitungsfähigkeit für das doppelt saure Salz ist demnach beträchtlich geringer als die Summe der Leitungsfähigkeiten für das einfach saure Salz und der Schwefelsäure zusammen. Es erklärt sich dieser Umstand vollkommen aus Berthelots¹⁷⁾ thermischen Untersuchungen über die Lösungen des halbgesättigten schwefelsauren Kalis, aus denen hervorgeht, dass dieses Salz nur theilweise zerfällt und zwar in um so bedeutenderer Menge, je mehr Wasser zur Lösung benutzt wird. Auch diese Anschauung findet in den Leitungswiderständen insoferne ihre Bestätigung, als die Differenzen zwischen Leitungsfähigkeit des sauren Salzes und der Summe der Leitungsfähigkeiten des einfachen Salzes und der Schwefelsäure mit zunehmender Verdünnung der Lösung abnehmen. Eine Lösung des doppelt schwefelsauren Salzes des Kali und ebenso des Ammoniac ist demnach zu betrachten als ein Gemenge von drei Lösungen, von freier Schwefelsäure, von einfach schwefelsaurem und von doppelt schwefelsaurem Salz.

Indem ich hiermit gegenwärtige Untersuchung abschliesse, fasse ich die wesentlichen Resultate derselben, wie auch meiner früher publicirten Abhandlung über die Widerstände der Haloïdverbindungen, in folgende Sätze zusammen.

17) Annales de chimie et de physique, 4 série, t. 30, pag. 436.

1. Die Leitungsfähigkeiten der Lösungen eines und desselben Salzes von verschiedener Concentration sind dem Salzgehalte der Lösungen nicht proportional, selbst bei sehr stark verdünnten Lösungen wachsen ihre Leitungsfähigkeiten langsamer als die Concentrationen.

2. Die aequivalente Leitungsfähigkeit ist bedingt durch die Natur des sich bei der Electrolyse bildenden positiven Jons, wird aber modificirt durch die Reibung, welche dasselbe bei der Bewegung in der Lösung erfährt.

3. Das negative Jon ist ohne jeglichem Einfluss auf das electrische Leistungsvermögen, daher

4. haben alle Salze eines und desselben Radicales gleiche aequivalente Leitungsfähigkeiten, vorausgesetzt, das sie dieselben positiven Jonen geben. Die Unterschiede rühren von Reibungswiderständen her.

Ich kann nicht umhin darauf aufmerksam zu machen, wie schwierig die beiden letzten Sätze nach der Anschauung zweier einen Leiter durchströmenden Electricitäten zu erklären sind, während sie zu Gunsten nur einer durchströmenden Electricität sprechen.

Zum Schlusse komme ich nur einer angenehmen Pflicht nach, wenn ich hier meinem früheren Schüler N. Gutkowky meinen Dank ausspreche für die vielfache Hülfe, mit welcher er mich bei Bereitung der Chemikalien und bei der Analyse der Lösungen unterstützt hat.
