

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band V. Jahrgang 1875.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1875.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. Beetz sprach:

„Ueber die Electricitätsleitung in Electrolyten.“

In den *Transactions* der *Royal Society of Edinburgh*¹⁾ hat Herr Tait eine in seinem Laboratorium von den Herren Ewing und Mac Gregor ausgeführte Arbeit über das electricische Leitungsvermögen gewisser Salzlösungen mitgetheilt, in welcher früher von anderen Physikern über den gleichen Gegenstand bekannt gemachte Untersuchungen in einer so eigenthümlich naiven Weise behandelt werden, dass ich nicht umhin kann, jene früheren und die jetzt vorliegende Arbeit in Bezug auf den Werth der angewandten Methoden und der erhaltenen Resultate gegen einander abzuwägen.

Nachdem die Herren Ewing und Mac Gregor die älteren Versuche von Haukel, E. Becquerel, Horsford, Wiedemann und Becker erwähnt haben, sagen sie weiter:

„Die ausgedehntesten Versuche über die Leitungsfähigkeit von Zinksulphat waren die von Beetz²⁾. Seine einzige Vorsichtsmassregel gegen Polarisation war die Anwendung von Zinkelectroden, welche er, sonderbar genug, amalgamirte. Seine Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Leitungsfähigkeit und Temperatur sind sehr werthvoll. Unglücklicherweise war er in dem anderen Theile der Arbeit — dem Zusammenhang zwischen Leitungs-

1) *Transact. of the R. S. of Edinburgh.* Vol. XXVII, part. 1. Session 1872—73. p. 51—70.

2) *Pogg. Ann.* CXVII, pag. 1. 1862.

fähigkeit und Dichtigkeit — nicht sorgfältig genug, genau dieselbe Temperatur durch die ganze Reihe von Lösungen beizubehalten, so dass seine Resultate keine genaue graphische Darstellung zulassen. Er giebt die Leitungsfähigkeit in der Gestalt eines Ausdruckes von der ersten, zweiten und dritten Potenz vom Salzgehalte der Lösung und scheint zu keiner einfacheren Beziehung zwischen denselben gekommen zu sein.“

Diese wenigen Sätze enthalten eine ganze Reihe von Wissens- und Verständnissfehlern. Meine einzige Vorsichtsmassregel gegen Polarisation bestand also in Anwendung amalgamirter Zinkelectroden! Wer meine Abhandlung gelesen und verstanden hat, wird wissen, dass der Plan meiner Arbeit über die Versuche mit Zinkvitriollösung hinausging, dass er vielmehr darin bestand, die Leitungsfähigkeit jedes beliebigen Electrolyten durch Dämpfungsversuche auf die eines einzigen zu beziehen. Dieser einzige musste dann ein solcher sein, an welchem man Widerstandsmessungen wie an einem metallischen Leiter vornehmen konnte, d. h. ein solcher, in welchem die Electroden weder eine Polarisation noch einen Uebergangswiderstand zeigten. Da bot sich mir sehr natürlich die Zinksulphatlösung dar, von welcher wir durch Matteucci³⁾ und noch bestimmter durch du Bois-Reymond⁴⁾ wissen, dass sie an amalgamirten Zinkelectroden keine Polarisation gibt, und von der ich in meiner eben besprochenen Arbeit zeigte, dass in ihr an ebensolchen Electroden bei Anwendung der richtigen Vorsicht auch kein Uebergangswiderstand auftritt.⁵⁾ Zum Ueberfluss habe ich auch selbst noch Versuche hinzugefügt, welche auch über die Abwesenheit der Polarisation beruhigten. Den Herren

3) C. R. XLIII. p. 234. 1856.

4) Monatsber. der Berliner Akademie. 30. Juni 1859. p. 443.

5) a. a. O. pag. 8.

scheint das Alles ganz unbekannt zu sein, das beweist ihr „*curiously enough*.“ Man sollte fast glauben, sie hätten die Arbeit des Herrn du Bois-Reymond über nicht polarisirbare Electroden wirklich gelesen, und stimmten in dessen Verwunderung darüber ein, dass „jede zwei beliebige Stücke Zink auf beliebige Art reichlich verquickt, sich in Zinklösung gleichartig verhielten“, dass „diese jede Vorstellung übersteigende Gleichartigkeit in ganz gleicher Weise stattfand, ob die beiden Zinkplatten erst eben verquickt waren und die Tropfen flüssigen Amalgams noch daran herunterflossen; ob sie seit Wochen in den krystalinischen Zustand übergegangen waren, ob sich endlich die eine derselben in dem einen, die andere in dem anderen dieser Zustände befand“, und dass „die mit Hilfe der Siemens'schen Wippe bestimmte Ladungsfähigkeit dieser Combination in der That verschwindend klein, jedenfalls unvergleichlich kleiner war, als die irgend einer anderen bisher bekannten Combination.“ Ja selbst Herr Patry⁶⁾, der doch eine kleine, aber messbare, Polarisation der amalgamirten Zinkelectroden gefunden hatte, bemerkte, dass dieselbe verschwand, als die Zinksulphatlösung völlig neutral war, und da ich bei meinen Versuchen völlig neutrale Lösungen anwendete, so hatte ich wohl alle möglichen Massregeln gegen die Polarisation angewandt. Von alle Dem aber wissen die Herren Ewing und Mac Gregor nichts; sie stehen noch immer auf dem Standpunkte J. Regnaud's, welcher Electroden von reinem Zink in Zinkvitriollösung für unpolarisierbar hielt⁷⁾ und darum wundern sie sich auch gar nicht, dass Herr Paalzow⁸⁾, bei seinen Versuchen Electroden von reinem Zink angewandt habe. Natürlich

6) Archives des sc. phys. et nat. XXXIII. p. 199. 1868.

7) C. R. XXXVIII. p. 891. 1854.

8) Monatsber. der Berliner Akad. 30. Juli 1868. p. 486.

ist das auch wieder ein Irrthum, wie ein Jeder, der Paalzow's Arbeit gelesen hat, wissen müsste. Auch er wandte selbstverständlich amalgamirtes Zink an. Die Herren nennen die, von diesem Physiker angewandte Methode „sehr sinnreich.“ *Curiously enough!* denn sie haben sie gar nicht verstanden. Wie sinnreich würde sie ihnen dann erst vorgekommen sein! „Er wandte als Electroden zwei Stücke von reinem Zink an, welche im Boden zweier mit gesättigter Zinksulphatlösung gefüllter Gläser angebracht waren. Diese beiden Gläser waren durch einen mit der Flüssigkeit, deren Widerstand untersucht werden sollte, gefüllten Heber mit einander verbunden.“ Das wäre eine sonderbare Anordnung gewesen! das fühlen die Herren denn auch und fügen deshalb hinzu: „die Diffusion der beiden Flüssigkeiten muss eine Fehlerquelle gewesen sein, besonders da der Widerstand von Mischungen ganz verschieden ist von dem ihrer Bestandtheile.“ Sie haben nicht begriffen, dass Herr Paalzow den Heber nicht in die mit Zinkvitriollösung gefüllten Gläser, sondern in poröse Thongefäße münden liess, welche dieselbe Flüssigkeit enthielten wie der Heber; sie haben nicht begriffen, dass Heber von verschiedener Länge angewandt wurden, um (und hierin liegt besonders das Sinnreiche des Verfahrens) lediglich den Widerstand eines bestimmten Flüssigkeitscylinders in Betracht ziehen zu können, während alle Vorgänge in den Thoneylindern und um dieselben unverändert blieben. Die Vorgänge an den Grenzen der beiden sich berührenden Electrolyten machen aber auch den Herren Verfassern Sorge: „Diese Methode (mit den Electroden von reinem Zink) vermied also die Polarisation, vorausgesetzt, dass an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten keine stattfand. Es ist uns nicht bekannt, ob irgend welche Versuche gemacht worden sind, um zu bestimmen, ob das möglich ist.“ Den Herren wäre ein Blick in die Arbeit

du Bois-Reymond's⁹⁾ über Polarisation an der Grenze ungleichartiger Electrolyte anzurathen, zu welcher sie dann, wenn sie bemerkt haben werden, dass bei Paalzow's Versuchen poröse Thongefässe angewandt wurden, noch die über die innere Polarisation poröser, mit Electrolyten getränkter Halbleiter¹⁰⁾ hinzufügen könnten.

Ueber die Arbeiten der Herren F. Kohlrausch und Nippoldt¹¹⁾ sagen die Herren Verfasser nicht viel, aber das Wenige genügt, um die Sorgfalt, mit welcher sie Literatur lesen, hinreichend zu kennzeichnen. Kohlrausch und Nippoldt hatten sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob das Ohm'sche Gesetz sich auch bei der Leitung durch Electrolyten vollständig bewähre, und hatten zu dem Ende Zinkvitriollösung unter Anwendung immer kleiner werdender electromotorischer Kräfte zersetzt. Die kleinste Kraft, welche sie durch alternirende Ströme darzustellen vermochten, war die von $\frac{1}{32}$ Grove. Um zu noch kleineren Kräften überzugehen, wandten sie ein Thermoelement von Kupfer und Eisen an, dessen Kraft sie mit dem des Groveschen Elementes verglichen. Wenn die Löthstellen eine Temperaturdifferenz von $0,29^\circ$ zeigten, so war die electromotorische Kraft des Thermoelementes = $\frac{1}{422000}$ Grove, und auch bei dieser kleinen electromotorischen Kraft wurde die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes noch bestätigt. Diese Kraft = $\frac{1}{422000}$ hat also mit den alternirenden Strömen gar nichts zu schaffen. Die Herren Ewing und Mac Gregor referiren aber in folgender Weise: „Kohlrausch und Nippoldt wandten inducirte Ströme von einer magnetoelectrischen Maschine an, welche einander in schneller Folge in entgegengesetzten Richtungen folgten. Die electro-

9) Monatsber. der Berliner Akad. 17. Juli 1856. p. 1.

10) Ebenda 4. Aug. 1856. p. 15 und 31 Jan. 1859. p. 1.

11) Nachrichten der Göttinger Ges. d. W. 18. Nov. 1868. p. 415 und Pogg. Ann. CXXXVIII p. 230 u. 370. 1869.

motorische Kraft dieser Ströme wurde mittels eines thermoelectrischen Paares auf den sehr kleinen Bruch von $\frac{1}{429000}$ eines Grove'schen Elementes reducirt.“

Die Herren erwähnen die von Herrn Wiedemann in seinem Lehrbuch des Galvanismus mitgetheilte Zusammenstellung der von den verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Resultate. Hätten sie doch in diesem Buche die so klare und vollständige Beschreibung unserer Versuche nachgelesen!

Und nun zu den Versuchen der Herren Ewing und Mac Gregor selbst. Nachdem sie die Mittel, die Paalzow, F. Kohlrausch und Nippoldt und ich angewandt haben, um den Einfluss der Polarisation zu entfernen, kennen gelernt haben oder doch hätten kennen lernen können, wenden sie, um es besser zu machen, Platinelectroden in allen beliebigen Lösungen an, und glauben nun die Flüssigkeitswiderstände mittelst der Brückenmethode messen zu können, wie die Widerstände fester Leiter. Alles geht nun ganz einfach, denn sie haben gefunden, „dass die Brückenmethode anwendbar sei, wenn man die augenblickliche Wirkung des Stromes auf die Lösung beobachten könne“, denn „im Augenblick, in welchem der Strom geschlossen wird ist gar keine Polarisation vorhanden.“ Ganz richtig, aber die Schliessung dauert nicht einen Augenblick, und wenn die Herren Edlunds¹²⁾ Versuche kennten, so würden sie wissen, dass Platinelectroden, zwischen denen der Strom von 3 Daniell'schen Elementen in verdünnter Schwefelsäure nur während der kurzen Zeit von $\frac{1}{60}$ Secunde geschlossen gewesen war, schon eine Polarisation angenommen haben, deren electromotorische Kraft gleich der von 0,57 Daniell'schen Elementen ist. Dauerte der Schluss, den die Herren mit ihrer Wippe hervorbrachten, wirklich

12) Pogg. Ann. LXXXV. p. 209. 1852.

noch viel kürzere Zeit? Schwerlich. Wie wenig man durch den einfachen momentanen Stromschluss bei polarisirenbaren Electroden zum Ziele kommt, haben die Herren F. Kohlrausch und Nippoldt¹³⁾ nachgewiesen, und eben deshalb sahen sie sich veranlasst, die alternirenden Ströme an die Stelle des continuirlichen zu setzen.

Die Herren Verfasser glauben offenbar, dass sie zuerst die Brückenmethode mit kurzem Stromschluss für die vorliegenden Zwecke angewandt haben. In meiner Abhandlung¹⁴⁾ steht deutlich, dass ich es ebenso gemacht habe, aber die Anwendung polarisirbarer Electroden habe ich mir dabei nicht gestattet.

Die Herren Ewing und Mac Gregor scheinen überhaupt die Schwierigkeiten, welche die Messung der Stromconstanten darbieten, stark zu unterschätzen; sie meinen auch, man könne die inneren Widerstände (sogenanter) constanter Ketten ebenso leicht messen, wie die fester Leiter und zwar „durch ein Electrometer (?), indem man den Strom durch einen bekannten metallischen Widerstand leitet.“ Wozu haben jetzt v. Waltenhofen¹⁵⁾, Paalzow¹⁶⁾, ich¹⁷⁾ und Siemens¹⁸⁾ uns die Mühe gegeben, bessere Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes aufzufinden?

Ich komme endlich zu den numerischen Ergebnissen unserer Versuche. Da werden mir zwei schwere Vorwürfe gemacht: der erste ist, dass ich nicht sorgfältig genug

13) Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 282.

14) a. a. O. p. 8.

15) Pogg. Ann. CXXXIV. p. 218. 1868.

16) Ebend. CXXXV. p. 326 1868.

17) Sitzungsbericht der Münchener Akad. 7. Jan. 1871. p. 1.

18) Pogg. Ann. Jubelband. p. 445. 1874.

genau dieselbe Temperatur durch die ganze Reihe der Lösungen beibehalten habe. Die Herren Verfasser machen es besser; sie stellen alle ihre Versuche stets bei 10°C. an. Wer das könnte! Selbst in einem Laboratorium mit sogenannter constanter Temperatur, in welchem der Experimentator stets am Apparat zu thun hat, ist das ein Ding der Unmöglichkeit. Meine Zahlen sind stets durch Interpolation aus naheliegenden Beobachtungen gefunden, so macht es meines Wissens jeder Physiker, der seine Beobachtungen zur Aufstellung eines Formelausdruckes verwerthen will; ich durfte es um so mehr thun, als ich ausdrücklich erwähnt habe¹⁹⁾, dass die Zunahme der Leitungsfähigkeit in der That zwischen ziemlich weiten Grenzen der Temperaturerhöhung proportional bleibt und ich erlaube mir in meine durch Interpolationen gefundenen Zahlen ein grösseres Vertrauen zu setzen, als in die durch directe Beobachtungen bei 10° erhaltenen der Herren Ewing und Mac Gregor.

Der zweite Vorwurf trifft den von mir gegebenen empirischen Formelausdruck²⁰⁾. „Es ist mir nicht gelungen, eine einfachere Beziehung zwischen Leitungsfähigkeit und Salzgehalt zu finden, als die, welche die erste, zweite und dritte Potenz des Salzgehaltes einführt.“ Ich habe gar keine andere Relation gesucht, sondern bin einfach dem gefolgt, was Viele vor mir gethan hatten. Bei der Herstellung einer empirischen Formel ist es sehr gleichgiltig, welche Gestalt sie hat, wenn sie nur die vorhandenen Thatsachen ausdrückt, und ich glaube kaum, dass die Herren darin glücklicher gewesen sind, wenn sie fanden, dass die

19) a. a. O. p. 21.

20) In der Angabe der Constanten a. a. O. p. 20 ist ein Fehler vorhanden. Es soll heissen: $b = 0,0000003413$. Der darunter stehende log. b. ist dagegen richtig, und da alle Rechnungen mit diesem ausgeführt sind, so ist jener Fehler ohne Folgen geblieben.

Beziehung zwischen Dichtigkeit und Widerstand einer Lösung durch das Gesetz einer Hyperbel dargestellt werde, wenn man die Ueberschüsse der Dichtigkeit über die Einheit als Abscissen, die specifischen Widerstände als Ordinaten auftrage. Es wäre schöner, wenn Beobachtung und Rechnung bei ihren Zahlen besser stimmten, auch wenn das Gesetz nicht das einer Hyperbel wäre.

Wie weit die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten geht, welche von mir, von Paalzow und von F. Kohlrausch und Nippoldt auf drei ganz verschiedenen Wegen erhalten worden sind, haben die Letzteren gezeigt²¹⁾. Die Uebereinstimmung ist eine vollkommen befriedigende zwischen ihren Messungen an Zinkvitriollösung und den meinigen, und zwischen ihren Messungen an verdünnter Schwefelsäure und denen, welche Paalzow an derselben Flüssigkeit angestellt hat. Die kleinen Abweichungen zwischen den verschiedenen Angaben können durch die unvermeidlichen Fehler in der Temperaturbestimmung erklärt werden; ihre Kleinheit spricht aber für die Brauchbarkeit aller drei angewandten Methoden²²⁾. Dass Paalzow's Angabe über den Minimalwiderstand der Zinkvitriollösung nicht ganz so gut mit der meinigen stimmt, liegt vielleicht daran, dass sein Zinksulphat nicht vollständig frei von überschüssiger Säure war. Da seine Versuche vorzüglich dazu dienten, den Widerstand der Salzgemische zu prüfen, so war dieser Umstand für ihn nicht von Wichtigkeit, indem er jedenfalls immer mit demselben Salz weiter arbeitete. Ich berechne aus seiner Angabe, dass er bei 23° das Minimum des Widerstandes = 191000 bei einer Lösung von Zn SO_4 in 24 H_2O (in Atomen ausgedrückt) beobachtete,

21) a. a. O. p. 376 und 386.

22) Vergl. auch die so eben erschienene Arbeit von Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. CLIV. p. 12.

dass das Maximum der Leitungsfähigkeit bei dieser Temperatur in eine Lösung von 37,38 Theilen wasserfreien Salzes in 100 Theilen Wasser stattfand und = 0,000005235 ist, während ich aus meinen Formeln den Salzgehalt 30,93 und den Werth 0,000004920 erhalten. Wir haben also offenbar mit etwas verschiedenen Lösungen gearbeitet, da nicht nur der absolute Werth, sondern auch die Lage des Maximums der Leitungsfähigkeit sich etwas ungleich herausstellt. Dass nicht die Methode die Schuld der Abweichung trägt, zeigt die oben erwähnte Controle der Messungen an verdünnter Schwefelsäure.

Wie stellen sich nun die von den Herren Ewing und Mac Gregor erhaltenen Zahlen zu den unseren? Die Herren finden das Minimum des Widerstandes bei 10°, wenn die Lösung 0,735 krystallwasserhaltiges Salz ($ZnSO_4 + 7H_2O$) auf 1 Theil Wasser enthält, d. h. 31,22 Theile wasserfreies Salz auf 100 Theile Wasser. Nach meinen Angaben²³⁾ tritt das Maximum der Leitungsfähigkeit bei 20° ein für das Verhältniss 30,93 Salz zu 100 Theilen Wasser. Man sieht, dass unsere Angaben fast genau übereinstimmen, wenigstens in Bezug auf die Stelle, an welcher das Maximum zu suchen ist; es fragt sich nur, ob unsere Lösung auch bei 10° ein Maximum zeigen werde. Um das zu finden suchte ich aus meinen Beobachtungsreihen 13, 14 und 15 durch Interpolation zwischen den zunächst liegenden Beobachtungen die Leitungsfähigkeit bei 10°. Ich fand:

Reihe	Salzgehalt	Leitungsfähigkeit
13	30,12	0,000003554
14	30,99	0,000003615
15	32,06	0,000003570.

23) Fortschritte der Physik. 1862. p. 441.

Auch hier liegt also, wie bei 20° das Maximum zwischen den Salzgehalten 30,12 und 32,06; wir arbeiteten folglich mit denselben Substanzen. Denn auch wenn die Methode der Herren Ewing und Mac Gregor durch den Einfluss der Polarisation unbrauchbar geworden war, so mussten sie doch das Maximum für denselben Salzgehalt finden, wie ich. Aber ihr absoluter Werth dieses Maximums musste zu klein werden, weil sich die Polarisation wie ein neuer Widerstand in die Rechnung eindrängt. Aus ihren Zahlen erfahren wir, dass der spezifische Widerstand dieser Lösung, d. h. der Widerstand einer Flüssigkeitssäule von 1 cm. Länge und 1 □ cm. Querschnitt = 28 B. A. sein soll. Mit Zugrundelegung der von Herrn Dehms²⁴⁾ gemachten Vergleiche, nach welchen 1 B. A. = 1,0493 Q. E. ist, beträgt jener Widerstand 29,7 Q. E. also der einer Flüssigkeitssäule von 1 m. Länge und 1 □ mm. Querschnitt 297000, und die Leitungsfähigkeit einer solchen Säule 0,000003367. Ich berechne dagegen für dieselbe Lösung mit dem Salzgehalt 31,22 und der Temperatur 10° die Leitungsfähigkeit 0,000003607. In der That ist also diese Beobachtung in dem erwarteten Sinne unrichtig.

Wenn übrigens die Herren glauben, dass es „einen interessanten Gegenstand einer Untersuchung bilden würde, den Einfluss der Temperatur auf die Lage des Minimums aufzusuchen“, so brauchen sie nur meine Beobachtungstabellen in die Hand zu nehmen, und durch Interpolation die Leitungsfähigkeit für 10, 30, 40 u. s. w. Grade aufzusuchen, so wie ich es für 20° gethan habe. Das Maximum ergibt sich ja dann leicht.

Ich würde die Schwächen der vorliegenden Arbeit nicht in so eingehender Weise besprochen haben, wenn

24) Pogg. Ann. CXXXVI. p. 404. 1869. Vergl. auch F. Kohlrausch Pogg. Ann. Ergänz. VI. p. 34. 1874.

sie nicht unter der Aegide des Herrn Tait erschienen wäre, dem die Herren Verfasser für die „Anleitung und den Rath während des ganzen Verlaufs der Arbeit“ ihren Dank aussprechen. Wer einer gelehrten Gesellschaft eine Arbeit seiner Schüler vorlegen will, sollte doch dafür sorgen, dass dieselben nicht in die allergrößten Wissens- und Verständnissirrhümer verfallen und sollte sich bewusst sein, dass er bis zu einem gewissen Grade die Verantwortung übernimmt für den Inhalt der Arbeit, die er vorlegt.
