

Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Band XV. Jahrgang 1885.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1886.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr von Beetz legte eine Abhandlung vor:

„Ueber die electriche Leitungsfähigkeit
des absoluten Alkohols“, von Emanuel
Pfeiffer.

Im Anschluss an eine vor kurzem in diesen Berichten erschienene Arbeit über die electriche Leitungsfähigkeit von Mischungen aus Alkohol und Wasser¹⁾ wurde ich auf eine genauere Untersuchung der Frage nach dem diesbezüglichen Verhalten von möglichst reinem, absoluten Alkohol selbst geführt. Die Flüssigkeiten wurden in demselben Widerstandsgefäß untersucht, das ich in der eben citirten Arbeit²⁾ ausführlich beschrieben habe und das eine Widerstandscapacität

$$K = 0,0000003303$$

besitzt.

Die Ermittlung der Widerstände geschah, wie in meiner noch früheren Arbeit über die electriche Leitungsfähigkeit des kohlen-sauren Wassers³⁾ genauer ausgeführt ist, nach der Kohlrausch'schen Methode mittels Sinusinductor und Electrodynamometer.

Was Literaturangaben über obiges Thema anlangt, so sind dieselben ziemlich spärlich. Neben einer Anzahl von unbestimmten, allgemeinen und teilweise unrichtigen An-

1) Pfeiffer, Sitzber. d. k. b. Akad. d. W., 1885. 5. Febr.

2) l. c. p. 94.

3) Pfeiffer, Sitzber. d. k. b. Akad. d. W., 1884. Heft II p. 293.

gaben sind nur die Bemerkungen von Kohlrausch über diesen Gegenstand von Bedeutung. Derselbe findet¹⁾ die electriche Leitungsfähigkeit von käuflichem, sogenanntem absoluten Alkohol schwankend zwischen 1,8 und 2,0. (Auch hier sind die für die Leitungsfähigkeiten angegebenen Zahlen mit 10^{10} zu multipliciren, um sie auf die Leitungsfähigkeit des $\text{Hg} = 1$ zu reduciren.) Wurde derselbe in der bekannten Weise über gebranntem Kalk destillirt, um den Rest von Wasser zu entfernen, so erhielt er Werte der Leitungsfähigkeit, die zwischen 0,3 und 0,5 schwankten.

Auch bei meinen Versuchen gieng ich von käuflichem, absoluten Alkohol aus, der nach einer specifischen Gewichtsbestimmung noch 0,72 % Wasser enthielt und bei Zimmertemperatur die Leitungsfähigkeit 2,4 besass. Um reinen absoluten Alkohol zu gewinnen, wurde eine Portion von ca. 3 Litern mit gebranntem Kalk einige Tage in einem Glaskolben stehen gelassen, dann mit Rückflusskühler einige Stunden in diesem gekocht und dann eine langsame und regelmässige Destillation mit Glaskühler und Glasvorlage unter sorgfältigem Abschluss der atmosphärischen Feuchtigkeit eingeleitet. Um die Lösungen aus der grossen Flasche, in der sie aufbewahrt wurden, in das Widerstandsgefäss zu leiten, ohne dieselben mit der atmosphärischen Luft in Verbindung zu bringen, wurden sie durch Glasröhren, die mittelst Korkstöpseln luftdicht in die Gefässe eingesetzt werden konnten, aus einem Gefässe ins andere mit Hilfe einer Art Wasserluftpumpe hintbergesaugt.

Indem ich nach diesen einleitenden Bemerkungen zur Angabe der erzielten Resultate schreite, will ich zunächst erwähnen, dass bei den ersten Destillationen der Wert der Leitungsfähigkeit des erhaltenen Destillates in der That innerhalb der von Kohlrausch gegebenen Grenzen schwankte. Nun

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergzbd. VIII p. 12. 1876.

wurden aber die auf diese Weise erhaltenen Producte immer wieder von neuem nach demselben Verfahren destillirt, und es stellte sich dabei heraus, dass die Leitungsfähigkeiten tiefer und tiefer sanken.

In den weiter unten folgenden Tabellen sind für einige der reinsten von mir erhaltenen Lösungen die Zahlenwerte angegeben.

Es stellte sich bald heraus, dass der reine Alkohol mit reinem Wasser die Eigenschaft theilt, dass durch ganz geringfügige Verunreinigungen die Leitungsfähigkeit stark beeinflusst wird. Durch blosses Stehenlassen in dem völlig reinen und seit mehr als $\frac{1}{2}$ Jahr nur ganz reines Wasser und eben solchen Alkohol enthaltenden Gefäss ändert sich die Leitungsfähigkeit des ganz reinen Alkohols nahe zusehends. Da ich auch Temperaturcoefficienten der Lösungen bestimmte, so musste ich wegen der geraumen Zeit die verstreicht, bis das Gefäss eine gewünschte Temperatur angenommen hat, obiger Zunahme des Leitungsvermögens Rechnung tragen und deshalb sind auch diese Zunahmen mit der Zeit in den folgenden Tabellen mit angeführt.

Was nun die nachfolgenden Tabellen anlangt, so sind in ihnen eine kleine Zahl der von mir gemachten Versuchsreihen zusammengestellt.

Die erste Columne λ enthält die Leitungsfähigkeiten der Lösungen, die zweite und dritte die Temperatur derselben im Moment der Widerstandsbestimmung. In Betreff der Temperaturbestimmung ist zu bemerken, dass das Widerstandsgefäss in einem mit Wasser gefüllten Glas stand, das selbst wieder in ein grosses Wasserbad eingesetzt wurde, um die Temperatur recht sicher zu ermitteln und um die Temperaturänderungen meines Gefässes recht allmählich zu vollziehen.

Es wurden nur zwei verschiedene Temperaturen in Anwendung gebracht, nämlich die jeweilige Zimmertemperatur t und eine höhere t_1 von ca. 30° , welche mittelst eines von

den Schwankungen des Barometerstandes unabhängigen Thermostaten erzielt wurde und während beliebig langer Zeit im Maximum um $0,2^{\circ}$ schwankte.

Die vierte und fünfte Columnne enthalten die Zeit der Bestimmung nach Tag und Stunde.

Um nun den Temperaturcoefficienten einer Lösung zu erhalten, genügt nicht die directe Vergleichung zweier aufeinander folgender Bestimmungen bei den Temperaturen t und t_1 , da die Veränderung der Leitungsfähigkeit eine Resultirende aus zwei Ursachen ist, nämlich aus dem Einfluss der Temperatur und dem des blossen Stehenbleibens während einer bestimmten Zeit. Um den ersteren, der bestimmt werden soll, von letzterem loszuschälen, verfuhr ich folgendermassen. Bei der Temperatur t wurden zwei, um eine gemessene Zeit von einander abstehende Messungen gemacht, und aus der Differenz der Leitungsfähigkeiten die Zunahme derselben pro Stunde für die Temperatur t berechnet. Diese Zahlen sind in der Columnne $\mathcal{A}_h(t)$ enthalten. Sodann wurde das Widerstandsgefäss in das Bad mit der hohen Temperatur t_1 eingesetzt und, nachdem diese Temperatur vom Gefäss angenommen war, auch bei t_1 zwei analoge Bestimmungen gemacht, die die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde bei der Temperatur t_1 ergaben; diese sind unter der Bezeichnung $\mathcal{A}_h(t_1)$ eingetragen. Das arithmetische Mittel aus zwei solchen aufeinanderfolgenden Werten ergab mit der nötigen Annäherung die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde beim Uebergang der Temperatur von t auf t_1 und mit Hilfe dieser letzten Zahl konnte dem Teil der Aenderung der Leitungsfähigkeit bei der Temperaturzunahme, der von dem Einfluss der Zeit herrührte, in leicht ersichtlicher Weise Rechnung getragen werden.

In der Columnne $\mathcal{A}_t$ sind die Zunahmen der Leitungsfähigkeit pro Grad zusammengestellt, wie sie sich nach Anwendung der eben erwähnten Correction ergaben.

Die zwei nächsten Vertikalreihen enthalten Temperaturcoefficienten. In der ersteren sind unter $\frac{\Delta_1}{\lambda_{18}}$ die Zunahmen pro Grad im Verhältnisse zur Leitungsfähigkeit bei 18° zu verstehen.

Um auch einen Vergleich mit den bei den Metallen auftretenden Grössen des Temperatureinflusses zu ermöglichen, bei denen die Temperaturcoefficienten meist auf die Leitungsfähigkeit λ_0 bei 0° bezogen werden, sind diese Werte für meine Lösungen unter $\frac{\Delta_1}{\lambda_0}$ zusammengestellt.

Zunächst gehe ich zur Angabe einiger von mir erlangter Zahlen über und will hiebei nur die nötigsten Bemerkungen machen, indem ich mir die Discussion der Resultate auf später verspare. Jede Tabelle enthält immer die Untersuchung je einer Füllung des Widerstandsgefässes.

In Tabelle I sind die Zahlen für einen Alkohol enthalten, der gleich nach Beendigung der Destillation aus der grossen Flasche, in der er aufbewahrt wurde, ins Widerstandsgefäss eingefüllt wurde.

Wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, trat zwischen dem 4. und 28. Tage der Beobachtung eine lange Pause, während deren das Widerstandsgefäss fest verschlossen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

Aber auch die grosse Flasche, aus der obige Probe gleich nach Beendigung der Destillation entnommen war, wurde während derselben Zeit unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt. Nach obiger Versuchsreihe wurde nun die Lösung ausgegossen und frischer Alkohol aus der nahe 5 Wochen lang gestandenen grossen Flasche (und zwar von derselben Destillation wie der erste) eingefüllt. Die Resultate dieser 2. Beobachtungsreihe sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle I. (1. Destillat, 1. Portion.)

λ	t	t_1	Zeit		$\Delta_h(t)$	$\Delta_h(t_1)$	Δ_t	$\frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$	$\frac{\Delta_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1925	15,5		1.	9 43	0,0031				
0,1958	15,9		1.	10 47					
0,1745		28,5	1.	12 0		0,0028	- 0,00197	- 0,01028	- 0,00867
0,1844		28,7	1.	3 32			- 0,00199	- 0,00958	- 0,00817
0,2124	15,7		1.	5 2	0,0000				
0,2124	15,8		1.	6 15			- 0,00174	- 0,00834	- 0,00725
0,1914		28,4	1.	6 55		0,0026	- 0,00085	- 0,00357	- 0,00335
0,2259		28,3	2.	8 14					
0,2436	12,0		2.	9 58					
0,2413	16,1		2.	10 46	0,0006				
0,2420	16,3		2.	12 4			- 0,00085	- 0,00349	- 0,00332
0,2346		28,7	2.	2 44		0,0018	- 0,00067	- 0,00271	- 0,00260
0,2369		28,7	2.	4 1			- 0,00059	- 0,00238	- 0,00230
0,2472	15,8		2.	5 16	0,0009				
0,2476	15,7		2.	5 43					
0,2416		29,0	2.	6 48		0,0026	+ 0,00037	+ 0,00137	—
0,2760		29,0	3.	7 49			+ 0,00054	+ 0,00195	—
0,2732	16,1		3.	9 0	0,0008		+ 0,00061	+ 0,00216	—
0,2745	16,5		3.	10 35			+ 0,00078	+ 0,00277	—
0,2830		29,0	3.	11 58		0,0016	+ 0,00166	+ 0,00536	—
0,2867		29,0	3.	2 17					
0,2804	16,2		3.	3 50	0,0005				
0,2813	16,1		3.	5 31					
0,2933		29,5	3.	6 37		0,0024			
0,3238		29,5	4.	7 30					
0,3041	16,0		4.	9 0	0,0010				
0,3056	15,9		4.	10 32					
0,4191	14,3		28.	4 41	0,0005		+ 0,00606	+ 0,0138	—
0,4196	14,4		28.	5 33		0,0014	+ 0,00655	+ 0,0143	—
0,5171		30,3	28.	6 48			+ 0,00646	+ 0,0141	—
0,5406		31,3	29.	7 37			+ 0,00646	+ 0,0140	—
0,4439	16,1		29.	9 20	0,0008				
0,4455	16,2		29.	11 24					
0,5355		30,0	29.	12 15		0,0010			
0,5385		30,2	29.	3 16			+ 0,00663	+ 0,0141	—
0,4421	15,1		29.	4 44	0,0005				
0,4493	15,4		30.	7 43			+ 0,00651	+ 0,0138	—
0,5481		30,2	30.	9 6		0,0005			
0,5511		30,2	30.	2 38					
0,4546	15,3		30.	4 16	0,0004				
0,4648	15,9		31.	8 32					

Tabelle II. (1. Destillat, 2. Portion.)

λ	t	t_1	Zeit		$\mathcal{A}_h(t)$	$\mathcal{A}_h(t_1)$	$\mathcal{A}_t$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_{18}}$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_0}$	
			Tag	Stunde						
0,1550	16,1			^h 3 30	0,0018					
0,1586	16,6			1. 5 26						
0,1669		30,7		1. 6 35		0,0027	+ 0,00041	+ 0,00258	—	
0,2052		30,7		2. 8 —	0,0003		+ 0,00102	+ 0,00523	—	
0,1941	17,2			2. 9 49						
0,1945	17,4			2. 11 11	0,0019	+ 0,00125	+ 0,00640		—	
0,2125		30,8		2. 12 22						
0,2172		30,7		2. 2 52	0,0006		+ 0,00129	+ 0,00637	—	
0,2013	17,0			2. 4 17	0,0006	+ 0,00154	+ 0,00755		—	
0,2026	17,1			2. 6 28						
0,2247		30,7		2. 7 21			0,0019		+ 0,00192	+ 0,00849
0,2502		30,9		3. 8 26	0,0019	+ 0,00234	+ 0,01022		—	
0,2267	17,0			3. 11 36						
0,2272	17,2			3. 2 25	0,0019		+ 0,00268	+ 0,01030		—
0,2624		30,9		3. 5 38						
0,2913		30,9		4. 8 45	0,0006					
0,2574	17,0			4. 11 47						
0,2591	17,0			4. 2 32						

Nach diesen Resultaten begann ich von Neuem mit Destillationen. In den folgenden drei Tabellen sind aus den Versuchsreihen, die ich für verschiedene Destillate erhielt, nur die Zahlen für ein einziges Destillat zusammengestellt, welches die tiefsten Werte für die Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols ergeben hat.

Tabelle III. (2. Destillat, 1. Portion.)

λ	t	t_1	Zeit		$\mathcal{A}_h(t)$	$\mathcal{A}_h(t_1)$	$\mathcal{A}_t$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_{18}}$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1409	18,3		1.	h ' 1 56					
0,1319		33,2	1.	2 47		0,0040			
0,1367		33,3	1.	4 —					
0,1530	18,3		1.	5 34	0,0000		-0,000873	-0,00569	-0,00517
0,1530	18,3		1.	6 —					
0,1491		33,4	1.	7 25		0,0028	-0,000391	-0,00255	-0,00214
0,1844		33,4	2.	7 50					
0,1860	17,7		2.	8 51	0,0007	$\pm 0,0000$	$+ 0,0000$	$+ 0,0000$	
0,1864	17,7		2.	9 25					

Tabelle IV. (2. Destillat, 2. Portion.)

λ	t	t_1	Zeit		$\mathcal{A}_h(t)$	$\mathcal{A}_h(t_1)$	$\mathcal{A}_t$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_{18}}$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1528	17,7		2.	10 —	0,0042				
0,1553	17,7		2.	10 37					
0,1434		33,3	2.	11 25		0,0040	— 0,000974	— 0,00628	— 0,00565
0,1459		33,4	2.	12 3					
0,1645	17,8		2.	2 5	0,0014		— 0,000846	— 0,00514	— 0,00471
0,1651	17,8		2.	2 31					

Tabelle V. (2. Destillat, 3. Portion.)

λ	t	t_1	Zeit		$\mathcal{A}_h(t)$	$\mathcal{A}_h(t_1)$	$\mathcal{A}_t$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_{18}}$	$\frac{\mathcal{A}_t}{\lambda_0}$
			Tag	Stunde					
0,1261	17,9		2.	2 50	0,0022				
0,1276	17,9		2.	3 30					
0,1141		33,7	2.	4 45		0,0028	— 0,00105	— 0,00824	— 0,00717
0,1203		33,9	2.	6 59			— 0,000916	— 0,00670	— 0,00598
0,1374	17,3		2.	8 9	0,0003				
0,1406	17,8		3.	7 25			— 0,000646	— 0,00459	— 0,00425
0,1319		33,9	3.	8 35		0,0024	— 0,000270	— 0,00189	— 0,00183
0,1348		33,9	3.	9 48					
0,1426	17,6		3.	12 4	0,0007				
0,1440	18,0		3.	2 8			— 0,000081	— 0,00056	— 0,00055
0,1435		34,1	3.	2 49		0,0016			
0,1468		34,3	3.	4 47					
0,1613		34,2	4.	9 47		0,0017			
0,1637		34,2	4.	10 14			+ 0,000089	+ 0,00053	—
0,1665	18,4		4.	3 28	0,0003				
0,1672	18,5		4.	5 44			+ 0,000253	+ 0,00151	—
0,1730		34,3	4.	7 —		0,0025	+ 0,000810	+ 0,00419	—
0,2043		34,2	5.	7 10					
0,1938	18,4		5.	8 42	0,0006				
0,1950	18,6		5.	10 47					

Beim Betrachten dieser Resultate fällt zunächst die That-
sache ins Auge, dass der reine absolute Alkohol
gegen kleine Verunreinigungen in seiner elec-
trischen Leitungsfähigkeit eine ähnliche Em-
pfindlichkeit besitzt wie das reine Wasser. Jede
Tabelle enthält eine Versuchsreihe mit einer einzigen Fül-
lung, die während der ganzen Dauer der Untersuchung mit
einem sehr gut schliessenden Glasstöpsel gesperrt war. Das
aus den Tabellen ersichtliche Anwachsen der Leitungsfähig-
keit kann im Wesentlichen nur durch Auflösen der Glas-
substanz von den Wänden des Widerstandsgefässes erfolgt
sein, vielleicht auch durch Abgabe von Verunreinigungen
von Seite der Platinelectroden. Wie sehr dieses Anwachsen
von der Temperatur abhängt, ist aus den Rubriken $\mathcal{A}_h(t)$
und $\mathcal{A}_h(t_1)$ ersichtlich, die die Zunahme der Leitungsfähig-
keit pro Stunde bei Zimmertemperatur und bei ca. 33° be-
zeichnen. Der 1. Wert von $\mathcal{A}_h(t)$ in jeder Tabelle ist ausser-
gewöhnlich gross, er erklärt sich durch die Mischung der
eben eingegossenen reinen Lösung mit den an den Wänden
adhärirenden Resten der vorherigen bereits verunreinigten.
Abgesehen von dieser ersten Zahl sind die Zahlen $\mathcal{A}_h(t)$
bedeutend, meistens ungefähr dreimal kleiner als die Zahlen
 $\mathcal{A}_h(t_1)$.

Auch die zweite Erfahrung, auf die ich hier hinweisen
möchte, erläutere ich am besten an der Hand der Tabellen.

Tabelle I enthält die Zahlen für eine Lösung, die un-
mittelbar nach Vollendung einer Destillation ins Widerstands-
gefäss eingefüllt worden war. Während der 31tägigen Beob-
achtungsdauer war die Leitungsfähigkeit von 0,1925 auf
0,4648 gestiegen. Die grosse Masse derselben Destillation
war in der als Vorlage dienenden grossen Flasche aufbe-
wahrt worden. Es wurde nun eine Probe dieses letzteren
Alkohols untersucht. In Anbetracht des Umstandes, dass
die 1. Probe im Widerstandsgefäss mit einer im Verhältnis

zu ihrer Masse ungleich grösseren Glasfläche in Berührung gewesen und teilweise Temperaturen über 30° ausgesetzt gewesen war, erwartete ich bei der 2. Probe eine bedeutend kleinere Steigerung der ursprünglichen Leitungsfähigkeit. Ein Blick auf Tabelle II, welche die Resultate wiedergibt, zeigt, dass die Leitungsfähigkeit während der 5 wöchentlichen Aufbewahrung im grossen Gefäss von 0,1925 auf 0,1550 gesunken war. Um den Grund dieser auffallenden Erscheinung nachzuweisen, habe ich Tabellen III, IV und V angefügt, welche die Resultate mit den 3 verschiedenen Proben eines einzigen Destillates waren. Die 1. Probe (Tabelle III) zeigt einen ähnlichen Verlauf der Erscheinungen wie Tabelle I, sie wurde 2 Tage untersucht. Sodann wurden am 2. Tage (seit der Bereitung des Destillates waren 2 Tage verflossen) rasch nacheinander 2 Füllungen untersucht. Bis zur ersteren von beiden war die grosse Aufbewahrungsflasche ruhig stehen geblieben; vor der letzten Füllung des Widerstandsgefässes wurde dieselbe längere Zeit aufs heftigste geschüttelt, um den Alkohol mit der mit ihm eingeschlossenen, vollkommen trockenen atmosphärischen Luft zu sättigen. Der Unterschied zwischen dem noch annähernd luftfreien Alkohol im ersten und dem mit Luft gesättigten im zweiten Fall zeigt sich in Tabelle IV und V. Während bei Zimmertemperatur im ersten Fall die Leitungsfähigkeit 0,1528 betrug, war sie im zweiten auf 0,1261 herabgesunken und damit ist gezeigt, dass die Leitungsfähigkeit des reinen Alkohols durch Absorption von Luft beträchtlich abnimmt.

Hiermit erklärt sich auch die oben berührte eigentümliche Erscheinung, dass nach 5wöchentlicher Aufbewahrung in der grossen Flasche die Leitungsfähigkeit des Alkohols gesunken war. Denn die letztere stieg wegen Aufnahme von Verunreinigungen und fiel wegen allmählicher Absorption von Luft. In Folge grosser Reinheit der Glasflächen

oder grosser Beständigkeit der Glassorte war aber die erstere Einwirkung gering und überwog die letztere.

Schon vor Jahren habe ich eine analoge Erscheinung beim Durchleiten eines Luftstromes durch reines Wasser gefunden, dessen Leitungsfähigkeit dadurch ebenfalls sank. Doch konnte ich damals wegen nicht ausreichender Hilfsmittel die Erscheinung nicht sicher constatiren. Es wäre also möglich, dass obiger Satz nicht auf den absoluten Alkohol allein stimmt, sondern allgemeinere Giltigkeit besitzt.

Ein bestimmter Wert für die Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols lässt sich, wie aus dem bereits Gesagten folgt, ebenso wie beim Wasser nicht angeben. Da dieselbe mit zunehmender Reinheit tiefer und tiefer sinkt, so kann man die kleinsten von mir gefundenen Werte nur als obere Grenze des wahren Wertes betrachten. Dieselben sind für mit Luft gesättigten Alkohol

$$\lambda = 0,126 \text{ bei } 17^{\circ},9$$

und für nahezu luftfreien Alkohol

$$\lambda = 0,141 \text{ bei } 18^{\circ},3.$$

Die Werte sind also doppelt so tief als die für das reinste von Kohlrausch¹⁾ untersuchte Wasser, welcher findet

$$\lambda = 0,25 \text{ bei } 12^{\circ}.$$

Wie beim Wasser wird wohl auch beim Alkohol eine Destillation im luftverdünnten Raum, also bei tieferer Siedetemperatur, die Zahlen für die Leitungsfähigkeit noch tiefer herabdrücken. Ich gedenke diesen Versuch durchzuführen.

Schliesslich wende ich mich noch zur Interpretation der 3 letzten Columnen. Die Columnne λ_1 enthält die Zunahmen der Leitungsfähigkeiten pro Grad. Man sieht bei der 1. Portion, dass diese Zunahme zuerst negativ ist, dass also die

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 24 p. 51. 1885.

[1885. Math.-phys. Cl. 2.]

Leitungsfähigkeit meines reinen Alkohols gerade wie bei den Metallen mit steigender Temperatur abnimmt und sich ziemlich rasch einem Punkt nähert, wo der Temperatureinfluss $= 0$ geworden ist. Diesen Punkt möchte ich den Indifferenzpunkt nennen. In Anbetracht dieser Analogie zwischen den Metallen und meinem Alkohol sei es mir gestattet, der Kürze wegen die Leitungsfähigkeit des letzteren in diesem Stadium als metallische zu bezeichnen. Nachdem der Indifferenzpunkt von der Lösung passirt ist, wird $\mathcal{A}$, positiv, wie bei den Electrolyten, ich will dann die Leitung als electrolytische bezeichnen. Das Anwachsen von $\mathcal{A}$, wird mit der Zeit immer langsamer und ändert sich in den letzten Beobachtungstagen nur mehr wenig.

Falls es nicht gelingt, in Zukunft zur Erklärung dieser Erscheinungen die Einwirkung irgend welcher secundärer Verhältnisse nachzuweisen, deren Existenz mir einstweilen unbekannt ist, dürfte vielleicht die folgende Anschauungsweise die ungezwungenste Erklärung darbieten.

Der ganz reine Alkohol besitzt eine metallische Leitungsfähigkeit, deren absoluter Betrag von den geringen Beimischungen abhängt, die theils Electrolyte sind, theils nicht. Beide Arten von Beimischungen können die Leitungsfähigkeit in verschiedener Weise beeinflussen. Für eine Beimischung der 2. Art (Luft) ist eine Verminderung eingetreten. Beimischungen der 1. Art werden wohl immer ein Steigen verursachen.

Bei der Temperaturerhöhung hat nun die Flüssigkeit in Folge der metallischen Leitung des Alkohols das Bestreben, mit der Leitungsfähigkeit zu sinken und in Folge ihrer Eigenschaft als Lösung von Electrolyten, mit derselben in die Höhe zu gehen. Das jeweilige $\mathcal{A}$, ist dann die Resultirende aus beiden Einflüssen. Bei grosser Reinheit ist der Einfluss der kleinen Mengen von Electrolyten gering, es überwiegt

die metallische Leitung, der Coefficient λ_1 ist negativ. Beim Stehenlassen lösen sich electrolytische Theilchen der Glassubstanz, die electrolytische Leitung wird stärker, λ_1 wird $= 0$, wenn sich beide Wirkungen compensiren und dann positiv, wie bei den gewöhnlichen Electrolyten.

Eine genauere Betrachtung der 5 angegebenen Lösungen zeigt, dass der Indifferenzpunkt nicht bei dem gleichen absoluten Betrag der Leitungsfähigkeit eintritt. Bei der 1. liegt er etwa beim Wert

$$\lambda = 0,26; \quad (1.)$$

bei der 2. ist er bei der Grösse

$$\lambda = 0,15 \quad (2.)$$

bereits überschritten; bei der 3. liegt er bei

$$\lambda = 0,19; \quad (3.)$$

bei der 5. befindet er sich ca. bei

$$\lambda = 0,16. \quad (4.)$$

Die Werte (2.) und (4.) entsprechen mit Luft gesättigten Flüssigkeiten, die Zahlen (1.) und (3.) nahe von Luft befreiten. Es kommt eben bei dem absoluten Betrag von λ noch die Wirkung der nicht electrolytischen Beimengungen in Betracht, die wir z. B. bei Luft kennen gelernt haben.

Falls der reine Alkohol thatsächlich metallisch, d. h. ohne Zersetzung leiten soll, darf beim Durchgang eines constanten Stromes sich keine Polarisation zeigen. Allein ich konnte auch bei meinen reinsten Lösungen noch immer einen Polarisationsstrom nachweisen. Doch liesse sich derselbe durch die Zerlegung der electrolytischen Verunreinigungen leicht erklären, wenn man bedenkt, wie geringe Quantitäten von Ionen nötig sind, um schon merkliche Polarisation zu erhalten.

Es dürfte in Anbetracht dieser Thatfachen die Anschauung nahe liegen, den Alkohol als einen metalli-

schen Leiter zu betrachten, sodass beim Durchgang der Electricität durch eine alkoholische Lösung der Strom sich nach Massgabe des Verhältnisses der Leitungsfähigkeiten zwischen Lösungsmittel und gelösten Electrolyten teilt — eine Anschauung, die in den letzten Decennien mehr und mehr über Bord geworfen wurde und als verlassen gilt. Dass die Erscheinung bisher entgehen musste, lässt sich leicht aus dem verschwindenden Betrag dieser metallischen Leitungsfähigkeit gegenüber der gewöhnlicher Electrolyte erklären.

Ob dann diese Eigenschaft des Alkohols speciell mit seiner Natur und chemischen Zusammensetzung zusammenhängt, oder ob sich diese Erscheinung schliesslich als allgemeinere Eigentümlichkeit einer Anzahl von Lösungsmitteln herausstellt, sind dann weitere Fragen.

Eine kurze Andeutung ist in einer der neuesten Arbeiten von Kohlrausch ¹⁾, in der ein alter Versuch von Faraday erwähnt wird, in den Worten enthalten: „diese Thatsache scheint nun doch zu beweisen, dass in sehr grosser Verdünnung auch das Wasser selbst mitleitet.“ Das Fehlen des Wasserstoffs an der Kathode, das er allerdings nicht bestimmt constatirte, würde auch bei Wasser für die metallische Leitungsfähigkeit bei grosser Reinheit sprechen.

Die oben angedeutete Möglichkeit, dass sich die metallische Leitungsfähigkeit der Lösungsmittel als eine allgemeinere Eigenschaft derselben in Zukunft herausstellen könnte, erhält damit eine weitere Stütze.

Um einen Vergleich des Temperaturcoefficienten der Metalle mit dem des Alkohols zu ermöglichen, habe ich unter der Columnne $\frac{\lambda_1}{\lambda_0}$ die Coefficienten im gleichen Mass, wie sie

1) F. Kohlrausch, Götting. Nachr. 1885. 7. Febr. p. 81.

bei den Metallen angegeben werden, nämlich auf λ_0 reducirt, bis zum Indifferenzpunkt zusammengestellt.

$\frac{A_1}{\lambda_0}$ bei den meisten Metallen schwankt um etwa 0,0037; der höchste Wert dieser Grösse beim Alkohol ist (Tabelle I) 0,0087, also mehr als doppelt so gross. Wie aus dem Ansteigen der Zahlen mit steigender Reinheit ersichtlich ist, ist die angeführte Zahl erst als untere Grenze für den Temperaturcoefficienten des Alkohols zu betrachten, so dass dieser Wert beträchtlich höher ist als der für die Metalle.

Bemerkenswert ist das Ansteigen des Temperaturcoefficienten beim Uebergang von luftleerem Alkohol zu solchem, der mit Luft gesättigt ist.