

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 Beetz legte ferner eine Abhandlung vor:

„Ueber das elektrische Leitungsvermögen des Wassers und der Säuren; von F. Kohlrausch.“

Die vorliegende Mittheilung enthält die Resultate einer fortgesetzten Untersuchung über das Leitungsvermögen der Elektrolyte.¹⁾

Zur Widerstandsbestimmung dienten inducirte Wechselströme mit dem Weber'schen Dynamometer in der Wheatstone'schen Brücke, so wie diess früher beschrieben worden ist (l. c. S. 3).

I.

Das Wasser.

Ueber das Leitungsvermögen des Wassers liegen viele auseinandergehende Angaben vor. Da man jedoch weiss, dass dieser Werth in hohem Maasse durch äusserst geringe, chemisch kaum nachweisbare Verunreinigungen vergrössert werden kann, so genügt es hier die kleinsten vorhandenen Zahlen zu erwähnen, welche von Magnus und von Quincke gelegentlich anderer Untersuchungen mitgetheilt werden: ersterer fand das auf Quecksilber bezogene Leitungsver-

¹⁾ Die früheren Aufsätze siehe Gött. Nachr. 1868. 415; 1874. 405. Pogg. Ann. CXXXVIII. 280. 370; CLIV. 1. 215. — Auf die zuletzt genannte mit O. Grotrian gemeinsam ausgeführte Arbeit beziehen sich die Citate.

mögen k des Wassers bei 20° $k \cdot 10^{10} = 1,33$, letzterer für $15,05$ $k \cdot 10^{10} = 2,16$.²⁾

Auch für diese Zahlen, welche von den Beobachtern nur beiläufig erhalten wurden, ist von vornherein wahrscheinlich, dass sie nur obere Grenzen für k darstellen. Ich habe desswegen versucht, ob man durch Sorgfalt in der Darstellung reinen Wassers zu noch kleineren Werthen und vielleicht zu einem bestimmten Grenzwertb gelangen kann.

Ich destillirte dasselbe Wasser folgeweise über übermangansaures Kali, Ätzkali und saures schwefelsaures Kali, um organische Verbindungen zu zerstören, Säuren und Ammoniak zurückzuhalten. Das so gewonnene Wasser wurde dann noch einmal durch einen Platin-Kühler destillirt, von welchem es gleich in eine Platinschale tropfte, in der man den Widerstand sofort bestimmte. Die Innenfläche dieser Schale bildete nämlich die eine Elektrode, eine concentrisch angebrachte kleinere Schale die zweite. Der Quecksilber-Widerstand des zwischenliegenden Raumes war empirisch ermittelt worden.

Die so gewonnenen Leitungsvermögen schwankten erheblich, blieben aber stets unter 1,3; der kleinste Werth, welchen ich erreichte, ist in der That 2 bez. 3mal kleiner als die oben angeführten Zahlen. Er betrug

für 22° $k \cdot 10^{10} = 0,72$.

Aber auch von dieser Zahl kann ich noch nicht behaupten, dass sie wirklich das elektrische Leitungsvermögen des reinen Wassers darstellt. Durch rasches Destilliren nämlich wurde das Leitungsvermögen vergrößert, jedenfalls wegen mitgerissener flüssiger Theile. Andererseits aber verbot sich aus zwei Gründen eine beliebig langsame Destillation. Denn erstens zeigte das bereits sehr reine

²⁾ Magnus, Berl. Monatsberichte 1861 S. 872. Quincke, Pogg. Ann. CXLIV. 22.

Wasser in der Retorte, trotz eingeworfenen Stückchen Platin, bei langsamem Sieden leicht Siedeverzüge. Zweitens aber musste man die Operation auch desswegen beschleunigen, weil das Destillat durch blosses Stehen in der Platinschale alsbald ein grösseres Leitungsvermögen anzunehmen begann.

Obwohl also das obige Wasser zu dem reinsten jemals dargestellten gehören dürfte, so lässt sich doch nicht behaupten, dass es vollkommen rein gewesen, und dass nicht der Werth $k = 0,000000000072$ ebenfalls nur als eine obere Grenze anzusehen sei.

Für die Praxis gibt freilich auch diese Zahl dem Wasser die Bedeutung eines galvanischen Nichtleiters, denn man kann leicht überschlagen, dass eine Säule obigen Wassers von 1^{mm} Länge denselben Widerstand darbietet, wie eine Kupferleitung von gleichem Querschnitt und von einer Länge etwa gleich dem Durchmesser der Mondbahn. Auch leitete käuflicher absoluter Alkohol etwa 4mal besser als obiges Wasser. Erneuerte Destillation brachte den Alkohol auf $k \cdot 10^{10} = 0,34$, also immer noch die Hälfte von obiger Zahl. Äther freilich zeigte $k \cdot 10^{10} < 0,01$.

Ich will einige Proben von der beispiellos empfindlichen Reaction auf die Reinheit des Wassers durch sein Leitungsvermögen mittheilen: Durch blosses Stehen in der Platinschale unter dicht schliessender Glasglocke stieg das Leitungsvermögen eines Destillates von $k \cdot 10^{10} = 0,77$ an in 5 Stunden auf 1,5, in 20^h auf 3,5, in 80^h auf 8,6, in 44 Tagen bis auf 30. — Tabakrauch vermehrte das Leitungsvermögen binnen kurzer Zeit in auffälliger Weise. — Ja, als man versuchte, das Wasser unter der Luftpumpe auf einen Einfluss gelöster Gase zu prüfen, zeigte sich nach dem Evacuiren eine beschleunigte Zunahme des Leitungsvermögens, welche offenbar von den flüchtigen Säuren des etwas ranzigen Fettes herrührte. —

Ein Milliontel H_2SO_4 oder HNO_3 (d. h. ein Tropfen in etwa 60 Liter) bewirkt ferner im Wasser ungefähr das 10fache von obigem Leitungsvermögen. —

Endlich verdient bemerkt zu werden, dass die Destillation eines Wassers durch einen Platinkühler $k \cdot 10^{10} = 2,4$, durch einen Glaskühler aber den dreifachen Werth 7,3 ergab.

Es ist hiernach erklärlich, dass die meisten Angaben über das Wasser vielfach grössere Leitungsvermögen enthalten, als die hier gefundene oder auch als die von Magnus und von Quincke mitgetheilte Zahl. Anderseits sieht man, ein wie bequemes und empfindliches Reagens auf die Reinheit des Wassers der Chemiker in dem elektrischen Leitungsvermögen besitzen würde. Die Abwesenheit von sämtlichen unorganischen Körpern und voraussichtlich von der Mehrzahl organischer Substanzen im Wasser, bis zu jeder chemisch in Betracht kommenden Grenze, lässt sich auf diesem Wege leicht feststellen.

Ich bemerke noch, dass verschiedene untersuchte Schnee- und Regenwässer Leitungsvermögen zwischen $k \cdot 10^{10} = 4,1$ und 19,8 ergaben. Fortgesetzte Beobachtungen hierüber könnten, indem sie den einfachsten und empfindlichsten Maassstab für eine mittlere Reinheit des Niederschlages geben, ein meteorologisches Interesse gewähren.

II.

Die Säuren.

Den hier mitzutheilenden Resultaten liegt die Untersuchung von 59 verschiedenen wässrigen Lösungen zu Grunde. Besondere Aufmerksamkeit habe ich der Schwefelsäure zugewandt, weil bei deren stärkeren Lösungen höchst merkwürdige, bisher unbekannte Verhältnisse zu Tage traten, welche für den Einblick in das Wesen des Wider-

standes zersetzbarer Leiter neue Anhaltspunkte eröffnen. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen wie die Schwefelsäure führt die Essigsäure. Die Gruppe der Chlör-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure liefert gleichfalls ein interessantes Resultat durch den Zusammenhang des elektrischen Leitungsvermögens mit der Anzahl der gelösten Molecüle. Ausser den genannten Körpern sind noch Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure beobachtet worden.

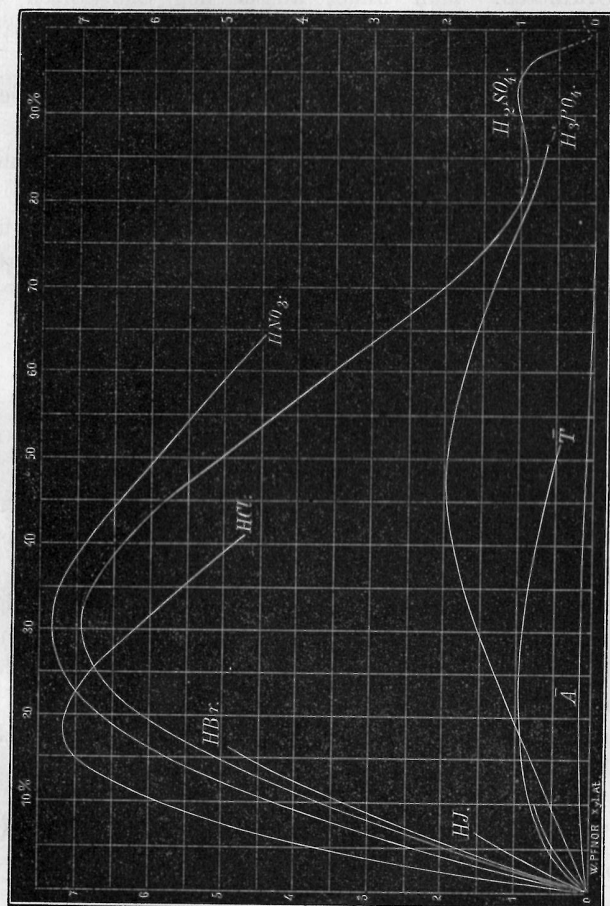
Im Allgemeinen habe ich die Säuren bis zu der unter gewöhnlichen Umständen stattfindenden Grenze ihrer Löslichkeit in Wasser untersucht, Brom- und Jod-Wasserstoff jedoch nur in verdünnter Lösung. Letztere Substanzen enthielten etwas freies Brom bez. Jod.

Gerade so wie früher (l. c. S. 225) wurde aus den Beobachtungen eine Tabelle für runde Mischungsverhältnisse abgeleitet, deren Zahlen die Genauigkeit der directen Beobachtung bewahren. Ueber diese Tabelle ist zu bemerken, dass die mit % aufgeführten Zahlen Gewichtstheile der Säure in 100 Gewichtstheilen der Lösung bedeuten. Die, auf Wasser von 4° bezogenen, specifischen Gewichte gelten bei H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\bar{T}$ und $\bar{A}$ für 18,°0; bei den übrigen für 15,°0. Das Leitungsvermögen k gilt durchweg für 18,°0; als Einheit dient das Leitungsvermögen des Quecksilbers von 0°. Die letzte Spalte enthält unter $\frac{\Delta k}{k}$ die Zunahme des Leitungsvermögens auf 1° in Theilen des Leitungsvermögens bei 18°. Da die Zunahme aus Messungen bei 18° und 26° abgeleitet worden ist, so würde man die Bedeutung dieser Zahlen eigentlich durch $\frac{1}{k_{18}} \left(\frac{dk}{dt} \right)_{18}$ zu bezeichnen haben. Bei der Schwefelsäure sind bis zu 40% die von Grotrian gefundenen Temperaturcoefficienten mitbenutzt worden.

Die Zahlen zu den eingeklammerten Procentgehalten sind graphisch interpolirt worden.

Lösung.	Specif. Gewicht	$10^6 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Lösung.	Specif. Gewicht	$10^6 k_{18}$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
H₂SO₄.				H₂SO₄.			
1%		429	0,0112	94		1001	280
2,5	1,0161	1020	0,0115	95	1,8368	958	279
5	1,0331	1952	0,0121	96		885	0,0280
10	1,0673	3665	0,0128	97	1,8390	750	0,0286
15	1,1036	5084	0,0136	100%	1,8354	80	0,0400
20	1,1414	6108	0,0145				
25	1,1807	6710	0,0154	HCl.			
30	1,2207	6912	162	5%	1,0242	3693	0,0159
35	1,2625	6776	170	10	1,0490	5902	157
40	1,3056	6361	178	(15)	1,0744	6980	156
(45)	1,3508	5766	186	20	1,1001	7132	155
50	1,3984	5055	193	(25)	1,1262	6767	154
(55)	1,4487	4280	201	30	1,1524	6200	153
60	1,5019	3487	213	(35)	1,1775	5535	0,0152
65	1,5577	2722	230	40	1,2007	4826	
70	1,6146	2016	256				
75	1,6734	1421	291	HBr.			
78		1158	323	5%	1,0322	1789	0,0153
80	1,7320	1032	349	10	1,0669	3327	0,0153
81		985	359	15	1,1042	4630	0,0151
82		947	365				
83		924	369				
84		915	369	HJ.			
85	1,7827	916	365	5%	1,0370	1249	0,0158
86		926	357				
87		944	349				
88		965	339				
89		986	330				
90	1,8167	1005	320				
91		1022	308				
92		1030	295				
93		1024	285				

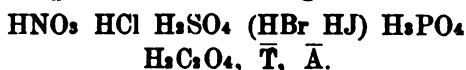
Lösung.	Specif. Gewicht	$10^6 k_{15}$	$\frac{\Delta k}{k_{15}}$	Lösung.	Specif. Gewicht	$10^6 k_{15}$	$\frac{\Delta k}{k_{15}}$
H_3PO_4				$\bar{T}$			
5%	1,0270	292	0,0100	5%	1,0216	56,2	0,0186
10	1,0548	531	0,0104	10	1,0454	76,3	191
(15)	1,0841	797	109	(15)	1,0695	87,9	190
20	1,1151	1059	114	20	1,0950	93,4	187
(25)	1,1472	1315	121	(25)	1,1211	93,9	192
30	1,1808	1551	130	30	1,1484	90,3	200
35	1,2160	1742	140	(35)	1,1763	83,2	210
(40)	1,2530	1884	150	40	1,2064	73,7	223
(45)	1,2921	1956	161	(45)	1,2360	62,2	242
50	1,3328	1943	174	50	1,2672	49,9	0,0265
(55)	1,3757	1852	189	$\bar{A}$			
(60)	1,4208	1717	207	0,3%		2,98	
(65)	1,4674	1545	229	1		5,48	
70	1,5155	1345	252	5	1,0058	11,47	0,0163
(75)	1,5660	1132	279	10	1,0133	14,30	169
80	1,6192	917	309	(15)	1,0195	15,18	174
85	1,6763	730	350	20	1,0257	15,04	179
87	1,7001	663	0,0372	(25)	1,0325	14,24	182
$H_2C_2O_4$				30	1,0393	13,12	186
3,5%	1,0156	476	0,0142	(35)	1,0445	11,72	191
7,0	1,0326	734	0,0144	40	1,0496	10,13	196
				(45)	1,0550	8,49	194
				50	1,0600	6,93	194
				(55)	1,0630	5,52	200
				60	1,0655	4,28	206
				(65)	1,0678	3,17	209
				(70)	1,0685	2,20	210
				75	1,0693	1,37	210
				(80)	1,0690	0,76	0,0210
				99,7	1,0485	0,0004	



Eine Uebersicht über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens vom Säuregehalt bietet beistehende Figur mit den Procentgehalten als Abscissen, den Leitungsvermögen als Ordinaten. Man findet ausser den Substanzen der obigen Tabelle noch die früher beobachtete Salpetersäure (l. c. S. 223) eingezeichnet. Die punctirten Curven für Weinsäure und Essigsäure haben 10fach vergrösserte Ordinaten.³⁾

Aus den angegebenen Resultaten verdient folgendes hervorgehoben zu werden.

Die Reihenfolge der Säuren nach der Güte des Leitungsvermögens bei 18°, jedesmal die günstigsten Lösungsverhältnisse vorausgesetzt, ist:



Der quantitative Unterschied ist sehr bedeutend, indem die Salpetersäure 480mal besser leitet als die Essigsäure.

Zieht man in den Vergleich nach dem angegebenen Gesichtspunkte noch die anderen bis jetzt beobachteten Flüssigkeiten, so schliessen sich die Chloralkalien an den Jodwasserstoff an, die Chloride der alkalischen Erden folgen auf die Phosphorsäure. Dann kommen Zinkvitriol und Kupfervitriol, welche, obwohl abermals erheblich schlechter leitend, doch noch weit über der Weinsäure stehen. Ich bemerke vorläufig, dass letzteres mit einer beträchtlichen Anzahl anderer Salze, die ich untersucht habe, ebenso der Fall ist.

Wenn ich endlich hinzufüge, dass Ätzkali und Ätznatron in mässiger Concentration fast so gut leiten wie

³⁾ Die kurze unbezeichnete Curve bedeutet die Oxalsäure, aber mit 2 Moleculen Kristallwasser, welches in der Tabelle nicht mitgezählt worden ist.

gleich concentrirte Schwefelsäure, dass Ätzkali sowie Chlorammonium unter günstigen Verhältnissen fast $\frac{3}{4}$ der bestleitenden Salpetersäure erreichen, so dürfte hieraus zu schliessen sein, dass nicht der saure Charakter an sich, wie man wohl annimmt, das Leitungsvermögen einer Flüssigkeit begünstigt. Ich möchte vielmehr einstweilen glauben, dass es die Wasserstoff-Verbindung ist, welcher die gute Leitung zukommt.

Als bemerkenswerthe Eigenschaften der einzelnen Körper sind folgende Thatsachen zu nennen.

1. Die Schwefelsäure. Die Beobachtungen bis zu 60% bestätigen im Wesentlichen das schon Bekannte. Bei 30,4% oder dem specifischen Gewicht 1,224 liegt ein Maximum $k \cdot 10^8 = 6914$.^{Ann.)} Zunächst nimmt dann die Leitungsfähigkeit ab; aber nun keineswegs fortwährend weiter, wie man bis jetzt annahm, sondern nachdem bei 84,3% (1,777 sp. G.) ein Minimum 913 erreicht ist, erfolgt ein abermaliges Anwachsen zu einem zweiten Maximum 1031 bei 92,1% (1,828 sp. G.) und dann eine rasch beschleunigte Abnahme.

Das zu 100% gefundene Leitungsvermögen 80 beträgt nur den 86. Theil des Hauptmaximums und ist etwa 12mal kleiner als bisher angegeben wurde. Der Grund des letzteren Umstandes dürfte darin liegen, dass man wahrscheinlich immer nur die käufliche Säure, die niemals wasserfrei ist, als concentrirte bezeichnete. Die obige dagegen wurde nach Zusatz von SO₂ zu käuflicher Säure durch Umkristallisiren erhalten. Nach vorgenommener Analyse würden freilich auch hier noch einige Zehntel Procent an der vollkommenen Sättigung gefehlt haben, so dass die Zahl $k \cdot 10^8 = 80$ nur eine Annäherung und zwar wohl eine obere Grenze darstellt.

A n m. Der früher mit Nippoldt gefundene Werth 7727 für 22° oder. 7255 für 18° ist, wie ich bereits bemerkt habe (l. c. S. 7), um 4,7% zu gross. Die Lage des Maximums (1,233 sp. G.) stimmt nahe überein.

Die Tabelle bricht mit 100% ab, die Curve aber ist noch eine kurze Strecke fortgesetzt und zwar wieder ansteigend. Es soll diess bedeuten, dass das Leitungsvermögen der rauchenden Säure zunächst wieder zunimmt. Qualitativ habe ich mich hiervon sowohl durch Zusatz von SO_3 zu H_2SO_4 wie durch allmählichen Zusatz von Wasser zu rauchender Säure überzeugt. Da man weiss, dass geschmolzene SO_3 nicht leitet, so darf man noch ein Maximum zum wenigsten zwischen H_2SO_4 und SO_3 annehmen.

Die Schwefelsäure hat also bei 18° mindestens drei Maxima des Leitungsvermögens (6914 bei 30,4% und 1031 bei 92,1% H_2SO_4 ; das dritte für eine rauchende Säure) und zwei Minima (913 bei 84,3% und höchstens 80 bei 100%).

Ein ähnlich merkwürdiges Verhalten wie k selbst zeigen auch die Temperatur-Coefficienten $\frac{\Delta k}{k}$ in der letzten Spalte der Tabelle. Anfangs langsam wachsend, erfahren sie von etwa 70% an eine rasch beschleunigte Zunahme und erreichen ein Maximum beiläufig da, wo k selbst das erste Minimum hat. Sogar fernerhin scheint noch ein Minimum und ein Maximum zu folgen, wiederum den umgekehrten Punkten für k selbst ungefähr entsprechend. Nordhäuser Schwefelsäure zeigt nämlich einen erheblich kleineren Coefficienten als 0,04. Diese letztere für 100% gefundene Zahl unterliegt freilich einer gewissen Unsicherheit, weil es schwer hält, eine Aufnahme von Wasser während der Versuche mit völliger Sicherheit auszuschliessen.

Ich füge endlich hinzu, dass auch der hier nicht mitgetheilte Temperatur-Coefficient zweiter Ordnung in der Nähe von 84,3% und 100% besonders hohe Werthe erreicht.

2. Die Wasserstoffsäuren. An der Salzsäure ist vor Allem bemerkenswerth, dass sie die weitaus bestleitende bekannte Substanz ist, wenn man nach dem Leitungsvermögen bei einem bestimmten geringen Zusatz zum Wasser fragt. 2 Gewichtstheile HCl bewirken etwa dieselbe Leitung wie 3 Theile HNO_3 oder 4 Theile H_2SO_4 . Schon bei 18,3% (1,092 sp. G.) wird das Maximum 7174 erreicht.

Bromwasserstoff verfolgt, soweit er untersucht worden ist, nahezu die Curve der Schwefelsäure, Jodwasserstoff leitet abermals erheblich schlechter. Ueber den Zusammenhang dieser Thatsache mit dem Moleculargewicht werden wir nachher reden.

Bemerkenswerth ist in der Gruppe der Wasserstoffsäuren ferner die fast vollkommene Gleichheit der Temperatur-Coefficienten. Dieselbe verdient Beachtung um so mehr, als die gleiche wechselseitige Uebereinstimmung bereits bei den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden in verdünnter Lösung gefunden wurde (l. c. S. 229). Doch betrugen die Coefficienten dort etwa $\frac{1}{48}$, bei den Säuren belaufen sie sich nur auf $\frac{1}{68}$. Darin dass die Coefficienten mit wachsendem Gehalt zunächst ein wenig abnehmen, wie schon Grotthius bemerkte, schliesst sich die Salzsäure der Salpetersäure und den genannten Chloriden an.

3. Die Phosphorsäure besitzt bis etwa 35% hinauf ein mit dem Gehalt fast proportionales Leitungsvermögen. Bei 46,8% (1,307 sp. G.) wird später ein Maximum = 1962 (also etwa $\frac{1}{4}$ der HNO_3 max.) erreicht, und von da an steigt die Curve fast symmetrisch wieder ab. Der anfängliche Temperaturcoefficient $\frac{1}{100}$ ist der kleinste bis jetzt an einem Elektrolyten beobachtete; dagegen gehört der der gesättigten Lösung von 87% zugehörige Coefficient

[1875. 3. Math.-phys. Cl.]

$\frac{1}{37}$ zu den allergrössten. Hierbei verdient Beachtung, dass die gesättigte Lösung eine grosse mechanische Zähigkeit besitzt.

4. An der Oxalsäure zeigt der kurze Verlauf bis zur Sättigung (7 %) bereits eine sehr starke Krümmung. Nach der unten anzugebenden Formel würde schon bei 10 % das Maximum eintreten.

5. Die Weinsäure zeichnet sich ebenfalls durch eine bedeutende anfängliche Krümmung der Curve aus. Da man das Gleiche an der Essigsäure bemerkt (vgl. die Tabelle), so ist man versucht, diese Erscheinung mit dem Kohlenstoffgehalt in Verbindung zu bringen. Das Maximum $k \cdot 10^8 = 94,2$ liegt bei 22,4 % (1,107 sp. G.). Der Temperaturcoefficient steigt beschleunigt von $\frac{1}{54}$ bis $\frac{1}{38}$.

6. Die Essigsäure. Bei diesem Körper, der zu den wenigen gehört, welche bei gewöhnlicher Temperatur in allen Mischungsverhältnissen mit Wasser flüssig sind, findet sich die merkwürdige Thatsache, dass ein Nichtleiter mit einem anderen Nichtleiter (Wasser) gemischt einen Leiter gibt. Das zu dem Eis-Essig von 99,7 % gehörige Leitungsvermögen $k \cdot 10^8 = 0,0004$ (etwa ein 18-Milliontel der bestleitenden Schwefelsäure oder ein 16-Billiontel des Silbers) stellt diesen Körper zu den schlechtest leitenden Flüssigkeiten. Vom Wasser habe ich bemerkt, dass es höchstens das Leitungsvermögen $k \cdot 10^8 = 0,0072$ besitzt. Man findet demnach, dass der bestleitende Essig (16,6 % $C_2H_4O_2$; sp. G. = 1,022), welcher $k \cdot 10^8 = 15,2$ zeigt, mindestens 2000 bez. 38000 mal besser leitet, als die Bestandtheile, aus denen er gemischt worden ist.

Die anfängliche starke Krümmung der Curve wurde bereits hervorgehoben. Dieselbe steigt vom reinen Wasser fast senkrecht an und lässt sich in ihrem ersten Theile beiläufig durch $k = a \sqrt{p}$ darstellen, wenn p den Procentgehalt bedeutet. In einem merkwürdigen Gegensatz hierzu

steht das anfänglich langsame Ansteigen, wenn man zu concentrirter Essigsäure allmählich Wasser zusetzt.

Der Temperaturcoefficient steigt von $\frac{1}{61}$ auf $\frac{1}{48}$; er scheint von 65° an aufwärts ziemlich constant zu bleiben, doch ist er vom Eisessig selbst nicht bestimmt worden.

III.

Formeln für das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen.

Die vorigen Bemerkungen beschränken sich auf die durch Beobachtung gefundenen Thatsachen. Man begegnet danach auch bei den Säuren einer grossen Mannichfaltigkeit, nicht nur in der absoluten Grösse des Leitungsvermögens der verschiedenen gelösten Körper, sondern auch in der Form, nach welcher dasselbe durch den Grad der Concentration bedingt wird. Aus dem letzteren Grunde lässt sich ein allgemeiner quantitativer Vergleich der Substanzen nicht anstellen.

Um nun wenigstens die Anfangsstücke der Curven numerisch zu vergleichen, soll das Leitungsvermögen k noch als Function vom Säuregehalt p durch die Formel

$$k = \alpha \cdot p - \alpha' \cdot p^2$$

dargestellt werden, welche aus den niederen Concentrationen $p = 0,05$ und $p = 0,10$ (d. i. 5% und 10%) folgt. Für Oxalsäure wird $p = 0,035$ und $0,07$ genommen. α ist alsdann die Zahl, welche ich früher das specifische Leitungsvermögen der Substanz in verdünnter wässriger Lösung genannt habe (l. c. S. 235); α' enthält die anfängliche Krümmung der Curve oder die Abweichung des Leitungsvermögens von der Proportionalität mit dem Säuregehalt.

Wir beschränken uns auf diejenigen Substanzen, für welche obige Formel auch noch für $p = 0,15$ genähert richtige Zahlen gibt. Weinsäure und Essigsäure werden

dadurch ausgeschlossen; Oxalsäure ist unter Vorbehalt zu nehmen. Für Jodwasserstoff liegt nur eine Beobachtung für $p = 0,05$ vor, also kann hier nur eine lineare Gleichung $k = \kappa p$ berechnet werden.

Man erhält für

	κ	κ'
HCl	$k = 0,000887 \cdot p - 0,00297 \cdot p^2$	
HBr	$k = 0,000383 \cdot p - 0,00050 \cdot p^2$	
HJ	$k = 0,000250 \cdot p$	
HNO ₃	$k = 0,000534 \cdot p - 0,00101 \cdot p^2$ ⁴⁾	
H ₂ SO ₄	$k = 0,000415 \cdot p - 0,00048 \cdot p^2$	
H ₂ C ₂ O ₄	$k = 0,000167 \cdot p - 0,00089 \cdot p^2$	
H ₃ PO ₄	$k = 0,000064 \cdot p - 0,00011 \cdot p^2$	

Werden die specifischen Leitungsvermögen κ , anstatt wie bisher auf gleiche gelöste Gewichte der Säuren, nun auf chemisch äquivalente Mengen umgerechnet, d. h. auf solche Mengen, welche gleiche Mengen von Metall sättigen, so haben wir, durch A das Äquivalentgewicht bezeichnet,

	A	A κ
HCl	36,5	0,0323
HBr	81	0,0311
HJ	128	0,0319
HNO ₃	63	0,0336
$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	49	0,0203
$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	45	0,0075
$\frac{1}{3}(\text{H}_3\text{PO}_4)$	32,7	0,0021

A κ ist das specifische Leitungsvermögen nach Äquivalenten.

⁴⁾ Die HNO₃ s. Gött. Nachr. 1874 S. 416. Ich benutze die Gelegenheit, ein Versehen daselbst zu corrigiren, betreffend 2 Nullen, die in dem Coefficienten des quadratischen Gliedes hinter dem Komma zu streichen sind. Dasselbe ist Pogg. Ann. CLIV S. 236 unter 2 der Fall, während A κ daselbst eine Null zuviel enthält.



Für die Chloride der Alkalien und der alkalischen Erden wurde früher gefunden, dass die Grössen Ax bei allen von gleicher Ordnung sind (l. c. S. 236). Man sieht, dass diese Beziehung nicht etwa auf alle Säuren ausgedehnt werden kann. Die mehrbasischen leiten schlechter als die einbasischen und zwar theilweise erheblich viel schlechter.

Desto auffallender aber ist die grosse Übereinstimmung, welche Ax für die vier untersuchten einbasischen Säuren zeigt. Die Abweichung von dem Mittelwerth $Ax = 0,0322$ beträgt höchstens 0,0014 oder 4,4 Procent.

IV.

Die Übereinstimmung der HCl , HJ , HBr und HNO_3 in Lösungen von gleicher Anzahl der Molecüle.

Diese Uebereinstimmung ist hier nicht auf verdünnte Lösungen beschränkt, wie bei den genannten Salzen, sondern erstreckt sich so weit als die Untersuchung ausgedehnt worden ist. Um diess zu zeigen, habe ich die Gewichtprocente der genannten Säuren in Molecülzahlen der Volumeinheit verwandelt, diese Zahlen für HCl mit den zugehörigen Leitungsvermögen graphisch dargestellt und durch eine Curve verbunden und aus letzterer dann zu den untersuchten Lösungen der anderen Säuren die Leitungsvermögen der HCl entnommen. Man findet sie nachstehend mit den beobachteten Leitungsvermögen zusammengestellt. Selbstverständlich sind die Anzahlen n der Molecüle in der Volumeinheit nur relative.

n	k . 10 ⁷	
	HCl.	beobachtet.
67	200	187
139	365	347
214	496	477
41	130	127
104	289	297
209	488	505
458	701	720
587	715	732
734	688	705
1044	585	591
1368	463	464

Für die Lage der Maxima von k findet man aus den früheren Daten die nahe zusammenfallenden Molecül-Anzahlen 548 für HCl und 559 für HNO₃. Es stimmen demnach die Curven beider Säuren nach Einführung der Anzahl der Molecüle fast vollkommen überein. Auch von HBr ist wohl ausser Zweifel, dass die bis 15% gefundene Congruenz seiner Curve mit HCl sich zunächst fortsetzt, so dass möglicherweise dem HBr (und dann wohl auch dem HJ) dieselbe ungefähre Gleichheit des Maximums zukäme, welche an H₂SO₄, HNO₃ und HCl so merkwürdig ist.

Die gefundene Übereinstimmung in dem Leitungsvermögen der einbasischen Säuren, welche entsteht, sobald man die Anzahl der gelösten Molecüle einführt, scheint noch eine weitere Bedeutung durch das Faraday'sche elektrolytische Gesetz zu erhalten. Denn denken wir uns wässrige Lösungen von HCl und HNO₃ (oder innerhalb der beobachteten Grenzen auch HBr und HJ) mit gleicher Molecülzahl in gleichem Volumen. Diese Lösungen mögen

unter gleichen räumlichen Verhältnissen den gleichen elektromotorischen Kräften ausgesetzt sein, so sind nach Obigem in ihnen gleiche Ströme vorhanden, und nach dem Faraday'schen Gesetz haben also die Ionen eine gleiche relative Geschwindigkeit.

Wir folgen dabei der gebräuchlichen und wahrscheinlichen Annahme, dass nur die gelösten Stoffe zersetzt werden, nicht etwa das Wasser selbst.

Überlegt man nun endlich noch, dass das Wandern der Bestandtheile durch die Kräfte verursacht wird, welche auf die mit den Bestandtheilen wandernden Elektricitäten ausgeübt werden, und dass nach unseren Annahmen diese Scheidungskräfte gleich sind, so entsteht der interessante Satz, (der vorläufig für HBr und HJ auf die untersuchten Grenzen beschränkt wird), dass in Lösungen von gleicher Molecülzahl HCl , HBr , HJ oder $\text{H}(\text{NO}_3)$ die Bestandtheile durch gleich grosse Scheidungskräfte mit nahezu gleicher wechselseitiger Geschwindigkeit an einander vorbei bewegt werden.

Wir wollen, mit allem Vorbehalt freilich, den ein so wenig erforschtes Gebiet verlangt, noch versuchen, eine mögliche mechanische Ursache für die gefundene Übereinstimmung aufzudecken. HCl , HBr und HJ gehören zu den Substanzen, für welche Hittorf das Verhältniss der von den beiden elektrolytisch wandernden Bestandtheilen zurückgelegten Strecken ermittelt hat.⁵⁾ Danach überwiegt hier die Geschwindigkeit des Wasserstoffs bedeutend diejenige des negativen Bestandtheils.

Da die übrigen von Hittorf untersuchten Säuren dasselbe zeigten, so scheint es erlaubt anzunehmen, dass auch von $\text{H}(\text{NO}_3)$ der Wassertoff den überwiegenden Theil des Weges zurücklegt.

⁵⁾ Pogg. Ann. CVL 394 u. 398.

Sonach wird wahrscheinlich die gefundene Gleichheit des Leitungsvermögens darauf zurückzuführen sein, dass es bei allen vier Körpern wesentlich derselbe Bestandtheil ist, dessen Fortschiebung mit dem elektrischen Strome den Widerstand bedingt.

Es liegt hier noch eine weitere Vermuthung nahe. Während der Wasserstoff der Säuren so bedeutend rascher wandert als der negative Bestandtheil, so ist es nach Hittorf ganz anders in den Salzen, deren Metalle meistens die kleinere Hälfte des Weges zurücklegen. Man wird hierdurch zu dem Schlusse geführt, dass überhaupt die Bewegung des Wasserstoffes einen geringeren Widerstand findet als diejenige der Metalle, vielleicht wegen seiner geringeren Masse; und hierin könnte der Grund liegen, dass die Säuren im Allgemeinen besser leiten als die Salze. (Für Essigsäure trifft diess freilich nicht zu.)

Es spricht zu Gunsten einer solchen Auffassung noch ein Umstand, welcher sich auf die Lösungen äquivalenter Mengen von den früher untersuchten Chloriden bezieht. Vergleicht man die hierüber gefundenen Zahlen Ax (l. c. S. 236) mit den Überführungszahlen von Hittorf, so entspricht das grössere Leitungsvermögen der grösseren Überführung des Metalles, d. h. nach obiger Auffassung einem besseren elektrolytischen Leitungsvermögen des letzteren Bestandtheils.

V.

Die Minima des Leitungsvermögens der Schwefelsäure und die Essigsäure.

Ich glaube endlich noch einige Bemerkungen anfügen zu dürfen, welche sich mir nach der unerwarteten Auffindung des Minimums im Leitungsvermögen der Schwefelsäure aufdrängten und die eine gewisse Rechtfertigung bereits gefunden haben, weil sie mich das zweite Minimum

der Schwefelsäure und das sehr geringe Leitungsvermögen des Eisessigs zum Voraus vermuthen liessen.

Die Beobachtung hat das erste Minimum der Schwefelsäure für 84,3% H_2SO_4 ergeben. Dieser Punct liegt dem Mischungsverhältniss 84,48%, zu welchem das zweite Hydrat der Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ gehört, so nahe, dass der kleine Unterschied auf einen Beobachtungsfehler zurückgeführt werden kann. Wir sehen also, dass dasjenige Verhältniss von Wasser und Schwefelsäure, in welchem beide eine chemische Verbindung darstellen (wenn dieselbe auch nicht sehr fest sein mag), für das elektrische Leitungsvermögen ungünstig ist.

Ferner hat sich gezeigt, dass das sehr geringe Leitungsvermögen der gesättigten H_2SO_4 verbessert wird sowohl durch Zusatz von Wasser wie von Schwefelsäure-Anhydrit.

Als ein absolut, sowie relativ zu seiner wässrigen Lösung noch weit schlechter leitender Körper hat sich die concentrirte Essigsäure erwiesen.

Weitere Elektrolyte, die man in wässriger Lösung bis zur vollständigen Concentration verfolgt hätte oder unter gewöhnlichen Umständen soweit verfolgen könnte, sind mir nicht bekannt. Aber wir wissen, dass alle Salze und Säuren, die man wenigstens bis zu bedeutender Concentration untersuchen konnte, ein Maximum des Leitungsvermögens für ein bestimmtes Mischungsverhältniss mit Wasser besitzen, von wo ab eine weitere Concentration die Leitung verschlechtert.⁶⁾

Endlich besteht die auffallende Thatsache, dass nicht eine einzige chemisch feste Verbindung vorliegt,

⁶⁾ Ausser den schon bekannten Körpern haben Maxima z. B. KHO , NaHO , NH_3 , K_2CO_3 , $\text{K}\bar{\text{A}}$, MgSO_4 .

welche in gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Elektrolyt wäre. Schweflige Säure, Kohlensäure, Schwereikohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorzinn,⁷⁾ mögen als einige Beispiele einfach zusammengesetzter nicht leitender Flüssigkeiten dienen. An Alcohole und Äther, fette und ätherische Öle brauchen wir kaum zu erinnern. Wie schlecht zum Mindesten das reine Wasser leitet, habe ich gezeigt. Der Gang der Curven für wässrige Lösungen der Salz- und Salpetersäure (vgl. die Figur S. 291) scheint durchaus darauf hinzudeuten, dass die Verbindungen HCl und HNO_3 selbst höchstens ein sehr geringes Leitungsvermögen besitzen, ja vielleicht Nichtleiter sind. Den beobachteten Rest des Leitungsvermögens der H_2SO_4 betreffend ist noch zu beachten, dass diese Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich dissociirt ist, wie Pfäundler gefunden hat.⁸⁾ Das Nämliche gilt ohne Zweifel von den Salzen in der Schmelztemperatur.

Wir scheint, dass die genannte Reihe von Thatsachen eine unmerkliche Beachtung verdient. Man wird durch sie unwillkürlich zu der Meinung gedrängt, dass es vor Allem die Mischung verschiedener Körper sei, welche sie elektrolytisch leitend macht; wenigstens wenn sie einzeln feste chemische Verbindungen darstellen. Das Auftreten der Maxima für ein bestimmtes Mischungsverhältniss, (deren gewöhnliche Erklärung aus der Fähigkeit concentrirter Lösungen für Körper wie Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniak gar nicht in Frage kommen dürfte) würde eine selbstverständliche Folgerung dieser Annahme sein.

⁷⁾ Von SnCl_4 habe ich mich überzeugt, dass $k \cdot 10^6 < 0.02$ ist.

⁸⁾ Pfäundler, Wiener Sitz.-Ber. 1875 Jan. 14.

Mag auch die bisherige Theorie der Elektrolyse mit einer solchen Auffassung des Leitungsvermögens nicht ganz übereinstimmen, mag gegen die letztere selbst noch manches Bedenken bestehen, auf ihre Möglichkeit hinzuweisen erscheint um so mehr angezeigt, als doch auch die gebräuchlichen Anschauungen manchen Einwänden ausgesetzt sind.

Würzburg, October 1875.
