

A. Moritz

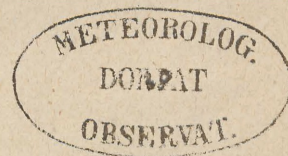
MÉMOIRES
DE
L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES DE ST.-PÉTERSBOURG, VII^E SÉRIE.
TOME XXX, N° 9.

ÜBER DAS
GALVANISCHE LEITUNGSVERMÖGEN
ALCOHOLISCHER LÖSUNGEN.

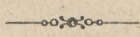
Von

R. Lenz.

(Lu le 13 Avril 1882.)



N: 894.



ST.-PÉTERSBOURG, 1882.

Commissionnaires de l'Académie Impériale des sciences:

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

à Riga:
M. N. Kymmel;

à Leipzig:
Voss' Sortiment (G. Haessel).

Prix: 50 Kop. = 1 M. 70 Pf.

Septembre, 1882.

Imprimé par ordre de l'Académie Impériale des sciences.

C. Vessélofsky, Secrétaire perpétuel.

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

1. Seitdem F. Kohlrausch¹⁾ zuerst alternirende Ströme zur Bestimmung des galvanischen Widerstandes zersetzbarer Leiter angewendet und damit eine Methode von früher unerreicher Schärfe und Genauigkeit begründet hat, ist dieses Verfahren von verschiedenen Beobachtern zur Messung der Widerstände wässriger Lösungen benutzt worden. Solche Untersuchungen wurden vorwiegend gemacht um den Einfluss zu ermitteln, welchen auf den Widerstand der Lösungen ihr Concentrationsgrad, die Temperatur oder endlich die Natur der gelösten Substanz ausüben, und ist man hierbei zu Resultaten gelangt, welche für die Lehre von der Leitung in Electrolyten im Speziellen, hierdurch aber auch im Allgemeinen für eine richtige Auffassung und ein Verständniss derjenigen Erscheinung, die man kurzweg als galvanischen Strom bezeichnet, theils schon von grosser Bedeutung sind²⁾, theils es zu werden versprechen. In einer Beziehung jedoch sind die Untersuchungen über die Widerstände der Electrolyte noch ganz unvollständig, da noch kaum irgend welche Versuche vorliegen um den Einfluss des Lösungsmittels auf den Widerstand der Electrolyte zu ermitteln.

Gegenwärtig wird wohl allgemein mit Recht angenommen, dass ein galvanischer Strom beim Durchgange durch eine wässrige Lösung eines Salzes nur von dem gelösten Stoffe geleitet wird, und die früher geltende, von Berzelius so eifrig verfochtene, Ansicht einer Theilung des Stromes zwischen der gelösten Substanz und dem Wasser muss als unhaltbar beseitigt werden. Zu dieser neueren Anschauung führen sowohl Hittorf's³⁾ Versuche über die Wanderung der Ionen, wie auch die ausserordentlich geringe Leitungsfähigkeit des Wassers, welche nach F. Kohlrausch's⁴⁾ Messungen eine Million mal geringer ist, als diejenige vieler solcher Lösungen, welche man schon zu den schlechten Leitern zählt. Wenn aber das Wasser nicht als einer der leitenden Theile der Lösung angesehen werden kann, so ist der Einfluss desselben auf die Leitungsfähigkeit einer Lösung nur in zweierlei Weise denkbar:

1) F. Kohlrausch. Pogg. Annl. CLIV, p. 1.

2) F. Kohlrausch. Wied. Annl. VI, p. 1 und 145.

R. Lenz. Mémoires de l'Académie des sciences de St.-

Mémoires de l'Acad. Imp. des sciences, VII^{me} Série.

Pétersbourg XXVI, № 3.

3) Hittorf. Pogg. Annl. XCVIII, p. 1.

4) F. Kohlrausch. Pogg. Ann. Ergzband VIII, p. 1.

entweder dadurch, dass das Wasser die gelöste Substanz mechanisch oder chemisch in eine solche Constitution umsetzt, bei welcher eine Leitung des Stromes überhaupt möglich wird, oder dadurch, dass es den bei der Electrolyse auftretenden Ionen gewisse Bewegungshindernisse entgegensetzt.

Welcher Art die Constitutionsänderungen eines Stoffes sind, wenn er aus dem festen Zustande in Lösung übergeht, wissen wir nicht. Dass man es dabei nicht nur mit einem Flüssigwerden der Substanz zu thun hat, also mit einer mechanischen Aenderung derselben, die man als Trennung der Molekeln von einander, ohne Aenderung des Bestandes der einzelnen Molekel, auffassen kann, dafür sprechen sehr viele Thatsachen: sowohl die Erscheinungen des galvanischen Leitungsvermögens solcher Stoffe, als auch zuweilen ihr thermisches Verhalten beim Processe der Lösung. So zeigt z. B. wasserfreier Chlorwasserstoff im flüssigen Zustande dem Strome gegenüber ein ganz anderes Verhalten als im Zustande einer wässrigen Lösung; nach Bleckrode¹⁾ ist der Chlorwasserstoff im ersteren Falle ein Nichtleiter des Stromes, im zweiten Falle hingegen ist er einer der am besten leitenden Electrolyte. Dieses verschiedene Verhalten des Chlorwasserstoffs dem Strome gegenüber ist aber ohne Aenderung der Molekel unverständlich und auf eine solche Aenderung weisen auch die chemischen Eigenschaften dieses Stoffes hin. Als ein anderes Beispiel kann man das halbgesättigte (saure) schwefelsaure Kali nennen. Die Leitungsfähigkeit dieses Salzes zeigt, dass es bei der Lösung theilweise in neutrales Salz und freie wässrige Schwefelsäure zerfällt²⁾, wie man das auch schon früher aus dem thermischen Verhalten des Salzes bei der Lösung desselben in Wasser gefolgert hat. Man ist demnach veranlasst, wenigstens für einzelne Verbindungen, anzunehmen, dass sie sich beim Lösen in Wasser chemisch ändern, dass sich ihre Molekeln entweder spalten, oder dass sich neue Molekelcomplexe bilden, oder aber dass durch Aufnahme von Wasser Molekeln von neuer Zusammensetzung entstehen. Wie weit eine solche durchgreifende Aenderung der Molekel beim Lösungsprocess allgemein ist, für alle sich lösenden Stoffe, ist unbekannt, doch scheinen die Versuche Hittorf's über die Ionenwanderungen darauf hinzudeuten, dass beim Verdünnen von Lösungen Spaltungen von Molekelcomplexen sehr häufig vorzukommen pflegen.

Die einfachste Methode um Aufschluss über solche Constitutionsänderungen zu erlangen scheint darin zu bestehen die Leitungsfähigkeit einer Substanz in gelöstem Zustande mit derjenigen in geschmolzenem zu vergleichen. Ein solcher Vergleich ist von Braun³⁾ versucht worden, ohne indessen zu positiven Resultaten geführt zu haben. Von einer solchen Vergleichungsmethode lässt sich auch in der That nicht viel Erfolg erwarten, theils weil auf diese Weise nur eine beschränkte Zahl von Stoffen untersucht werden kann, mehr aber noch aus dem Grunde, weil solche Versuche nothwendig bei sehr verschiedenen Temperaturen angestellt werden müssen, wodurch die Rückführung auf gemeinsame Temperatur sehr unsicher wird.

1) Bleckrode. Wied. Annl. III, p. 61.

2) R. Lenz. l. c. Leitungsfähigkeit einiger sauren

Salze.

3) Braun. Pogg. Annl. CLIV, p. 161.

2. Um Aufschluss über die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Natur des Lösungsmittels zu erlangen, lässt sich aber noch eine andere Untersuchungsmethode anwenden, welche mehr Erfolg zu versprechen scheint. Statt nämlich das Lösungsmittel ganz auszuschliessen, wie es Braun gethan, kann man dasselbe durch ein anderes ersetzen und das hierdurch geänderte Leitungsvermögen mit dem früher gefundenen vergleichen. Wenn bei Lösungen eines und desselben Stoffes in Wasser und in einem anderen Lösungsmittel, welches, selbstverständlich, ebensowenig leiten darf wie Wasser, nur eine mechanische Aenderung der gelösten Substanz, eine Verflüssigung derselben, stattfindet, so muss man erwarten für aequivalente Lösungen Leitungswiderstände zu finden, die zu einander im Verhältniss der Reibungswiderstände stehen, da ja, falls eine Aenderung der Molekel nicht erfolgt, nur die Reibung der Ionen Einfluss auf den Widerstand ausüben kann.

Da Alcohol ein ebenso schlechter Leiter wie Wasser ist und in diesem Medium viele Stoffe löslich sind, so liegt es nahe den Widerstand alcoholischer Lösungen zu untersuchen und an einigen Reihen solcher Lösungen zu prüfen, ob ein theilweiser Ersatz des zur Lösung dienenden Wassers durch ein gleiches Volum Alcohol die Leitungsfähigkeit einer Lösung im umgekehrten Verhältnisse der Reibungswiderstände ändert.

Der galvanische Widerstand von Salzen oder Säuren, die in Alcohol von verschiedenen Stärkegraden, oder überhaupt in einem anderen Mittel als Wasser, gelöst sind, ist, soviel mir bekannt, nie zum Gegenstande einer speziellen Experimentaluntersuchung gemacht worden und ich habe über diesen Gegenstand in der Literatur nur einzelne flüchtige Angaben gefunden.

In seiner bekannten, schon oben erwähnten, Untersuchung über die Wanderung der Ionen hat Hittorf¹⁾ unter anderen auch alcoholische Lösungen von Jodeadmium, Jodzink, Chlorzink und Silbernitrat untersucht und für dieselben grössere Ueberführungszahlen gefunden als für gleich starke wässrige Lösungen. In dieser Abhandlung bemerkt Hittorf, dass die Widerstände alcoholischer Lösungen im Allgemeinen bedeutend grösser sind, als die der entsprechenden wässrigen; eine nähere Angabe aber über die quantitative Beziehung zwischen den Widerständen dieser Lösungen findet sich bei Hittorf nicht. Die sehr lange Dauer, welche für die Electrolyse der alcoholischen Lösungen erforderlich war, zeigt nur, dass der Widerstand derselben den der wässrigen Lösung in sehr bedeutendem Maasse übertraf.

Die einzige quantitative Angabe habe ich bei Wiedemann gefunden, welcher erwähnt, dass nach Matteucci eine alcoholische Lösung eines Salzes (Silbernitrat) erst bei solchem Concentrationsgrade eine der wässrigen Lösung gleiche Leitungsfähigkeit besitzt, bei welcher das specifische Gewicht beider Lösungen das nämliche ist. Indessen bemerkt Wiedemann²⁾

1) Pogg. Annl. CVI, p. 550 ff. — Wiedemann. Lehre vom Galvanismus 2. Aufl., Bd. I, p. 561.

2) Wiedemann. Lehre vom Galvanismus 2. Aufl., Bd. I, p. 316.

mit Recht, dass diese Behauptung einer Bestätigung bedürfe. Wie sehr der von Wiedemann ausgesprochene Zweifel berechtigt und wie unbegründet Matteucci's Behauptung in der That ist wird sich aus den Beobachtungsergebnissen gegenwärtiger Untersuchung ergeben.

3. Um die erwähnte Lücke auszufüllen habe ich eine Reihe von Versuchen über den Widerstand alcoholischer Lösungen verschiedener Salze und Säuren gemacht, bei welchen ich von meinem Freunde und Assistenten N. Gutkowsky, wie auch bei früheren Arbeiten, kräftig unterstützt wurde; ich benutze diese Gelegenheit um ihm dafür meinen Dank öffentlich auszusprechen, ebenso wie dem Studiosus Astafjew, der mir mehrfach geholfen hat.

Bevor ich an die Ausführung der Versuche schritt machte ich einige Vorversuche, welche mich auf dem Gebiete orientiren sollten und von denen ich zwei zu demselben Zwecke hier anführen will.

Ich bereitete eine wässrige Lösung von 4,65 Gr. Jodkalium in 200 cmc. und bestimmte ihren Widerstand in einem Glastroge, der mir schon früher zu Widerstandsmessungen gedient hatte. Ich wandte bei den Versuchen platinirte Platinelectroden, Wechselströme und ein Electrodynamometer an. Der Widerstand der 200 cmc. Lösung ergab sich bei $19^{\circ},5$ zu 202,9 S. E. Darauf goss ich zu der Lösung 100 cmc. Alcohol von 94,5 Volumprocent. Nachdem die Mischung homogen geworden und abgekühlt war, fand ich den Widerstand bei $19^{\circ},2$ gleich 443,4 S. E.

Reducirt man den ersten Widerstand auf die Temperatur $19^{\circ},2$ der zweiten Messung, indem man hierzu den von Kohlrausch gefundenen Temperaturcoefficienten 0,02 benutzt, so erhält man für $19^{\circ},2$ folgende Widerstände:

für eine wässrige Lösung	204,1 oder 100
für eine alcoholische	443,4 oder 217

Es lässt sich angenähert berechnen welchen Widerstand die zweite Lösung gezeigt hätte, wenn ihr statt Alcohol ein gleiches Volumen Wasser wäre zugegossen worden. Durch einen Zusatz von 100 cmc. Wasser zu 200 cmc. Lösung wäre dieselbe im Verhältniss von 3 zu 2 verdünnt, in demselben Maasse aber auch der Querschnitt vergrößert worden. Nimmt man nun an, dass sich die Leitungsfähigkeit proportional dem Concentrationsgrade der Lösung ändert, was, freilich mit grober Annäherung, angenähert richtig ist, vernachlässigt man ferner die durch Verdünnung einer Lösung entstehende Dilatation derselben, so wie auch die durch Zusatz von Alcohol verursachte Contraction, so sieht man leicht, dass durch einen Zusatz von Wasser der Widerstand der Lösung hätte ungeändert bleiben müssen, während er durch einen Zusatz von Alcohol sich mehr als verdoppelt hat.

Dieser Versuch zeigt demnach, dass Alcohol als Lösungsmittel auf das Leitungsvermögen ganz anders wirkt als Wasser.

Nun muss bemerkt werden, dass nach Girardin's¹⁾ Versuchen Jodkalium in abso-

1) Girardin. *Ann. de chimie et de physique* S. 4, T. V, p. 155.

luten Alcohol vollkommen unlöslich ist, in wässrigen aber die Löslichkeit proportional dem Wassergehalte desselben wächst¹⁾. Ferner scheint beim Lösen dieses Salzes im Wasser durchaus keine Hydratbildung zu entstehen, wofür die ausserordentlich starke Temperaturerniedrigung von 24° bei der Lösung spricht, sowie auch der Umstand, dass Jodkalium aus keinerlei Lösung mit Krystallisationswasser ausscheidet. Endlich scheinen sich beim Lösen von Jodkalium in Wasser auch keine Complexmolekeln zu bilden, was man daraus zu folgern berechtigt ist, dass in einer Jodkaliumlösung die Ueberführungszahl für Jod nach Hittorf's²⁾ Versuchen von der Concentration der Lösung beinahe ganz unabhängig ist und mit einer Aenderung des Alcoholgehaltes in der Lösung auch nicht wesentlich variirt, wie dies weiter unten gezeigt werden soll. Wenn man daher für irgend ein Salz zu der Voraussetzung berechtigt wäre, dass der Alcohol auf das Leitungsvermögen der Lösung indifferent sich erweisen müsse, so hätte man für Jodkalium die meiste Berechtigung zu einer solchen Annahme. Da aber bei dem eben beschriebenen Versuche der Widerstand durch einen Zusatz von Alcohol um mehr als das Doppelte gestiegen ist, so bleibt kaum eine andere Annahme zur Erklärung dieser Erscheinung, als diejenige, dass in demselben Maasse auch der Reibungswiderstand der Ionen gewachsen sein müsse.

Einen umgekehrten Versuch machte ich mit Pikrinsäure, welche sich in Alcohol, wie bekannt, sehr leicht löst, während Wasser nur eine sehr geringe Menge dieser Substanz zu lösen im Stande ist. Zugleich leitet eine alcoholische Lösung dieser Säure den Strom sehr schlecht. Ich bereitete eine alcoholische Lösung von 200 cmc., in welcher 5,688 gr. Pikrinsäure enthalten waren; der Alcohol hatte dabei eine Stärke von 94,5 Volumprocent. Bei der Temperatur 19,2 hatte die Lösung einen Widerstand von 1310 S. E. Ich goss nun zu der Lösung 100 cmc. Wasser, wodurch der Widerstand bei 19,1 auf 398,4 S. E. sank. Hätte ich statt Wasser Alcohol von derselben Stärke wie früher zugegossen, so wäre, unter den oben gemachten Zulassungen, der Widerstand der Lösung unverändert geblieben, während er sich durch Zusatz von Wasser $3\frac{1}{3}$ mal vermindert hat.

Dieser Versuch ist zwar in geringerem Grade überzeugend als der erste, weil die Pikrinsäure im Wasser doch nicht ganz unlöslich ist, indem bei der Zimmertemperatur 100 Theile Wasser etwa 0,6 Theile Pikrinsäure lösen, und weil man daher die Verminderung des Widerstandes durch Zusatz von Wasser zum Theil dadurch erklären könnte, dass ein Theil der Säure in wässrige Lösung übergeht, deren Widerstand geringer als der der alcoholischen Lösung ist. Dennoch aber ist auch dieser Versuch vollkommen geeignet zu beweisen, dass der Alcohol in Bezug auf den Widerstand der Lösung nicht indifferent ist und auch in diesem Falle ist die Abnahme des Widerstands wohl der geringeren Reibung des wässrigen Alcohols gegen den absoluten zuzuschreiben.

Demnach zeigen diese zwei Vorversuche mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die grossen

1) Gmelin-Kraut. Handbuch d. Chemie 6. Aufl., II. Bd., p. 60.

2) Wiedemann. Lehre vom Galvanismus 2. Aufl., Bd. I, p. 561. — Hittorf. Pogg. Annl. Bd. XCVIII, p. 28.

Widerstände, welche alcoholische Lösungen zeigen, von den grossen Reibungswiderständen abzuhängen scheinen, welchen die Ionen bei ihrer Bewegung im Alcohol ausgesetzt sind. Eine Analogie zwischen Reibung und galvanischem Widerstande der Electrolyte ist ja auch schon sehr häufig beobachtet, nie aber ist sie auf die Reibung in verschiedenen Lösungsmitteln ausgedehnt worden. Die Frage ob sich thatsächlich nicht nur eine Analogie, sondern eine strenge Proportionalität zwischen Reibung und Widerstand nachweisen liesse, veranlasste mich beide Erscheinungen eingehender zu untersuchen, als es bisher geschehen. Die Beschreibung dieser Versuche und die Besprechung der Resultate, zu welchen dieselben geführt haben, bilden den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung. Die Beobachtungen zerfallen wesentlich in drei Theile: in Messungen der Leitungswiderstände, der äusseren Reibung der Lösungen und in Bestimmung der Ueberführungszahlen der Ionen, welche so wesentlich und unerlässlich sind, sobald es sich um vollständige Messungen der Widerstände handelt.

I. Die Leitungswiderstände.

4. Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise gemacht, wie die schon früher von mir beschriebenen¹⁾. Als Stromquelle diente ein Sinusinductor von F. Kohlrausch, die Stromstärke wurde an einem Electrodynamometer gemessen, die Widerstände an einem Stöpselapparat von Siemens von 0,1 bis 5000 S. E. Die Messungen wurden mit Hülfe der Brücke gemacht, nach der Methode der Substitutionen, deren Vorzüge ich in der oben erwähnten Abhandlung hervorgehoben habe. Nur der Trog zur Aufnahme der Lösungen wurde fortgelassen und durch ein zweischenkliges Rohr ersetzt, theils um die Verdunstung zu vermindern, theils um mit geringeren Mengen von Lösungen operiren zu können; auch wurde es dadurch leichter die zu untersuchende Lösung auf die gewünschte Temperatur zu bringen und auf derselben zu erhalten; schliesslich wurden dadurch auch die Kosten der Untersuchung vermindert, die wegen der hohen Preise der Materialien nicht unbedeutend waren.

Bei den jetzigen Versuchen befand sich die Lösung in einem zweischenkligen Rohre AA_1 (Fig. 1), welches bis $\alpha\alpha_1$ mit der zu untersuchenden Lösung des Electrolyten gefüllt wurde und dann etwa 50 cmc. derselben fasste, während der früher von mir benutzte Trog über 400 cmc. Lösung enthielt. In die offenen Enden des Rohres passten sorgfältig zugechliffene und eingeriebene Glasstöpsel BB_1 durch welche zwei feine Glasröhren CC_1 gingen. Ferner führten durch die Stöpsel dicke Platindrähte DD_1 , an welche unten zwei platinirte Platinplatten EE_1 befestigt waren, die, zu Spiralen gewunden, als Electroden dienten. Die Ober-

1) R. Lenz. Mémoires de l'Académie des sciences de St.-Petersbourg, T. XXVI, № 3.

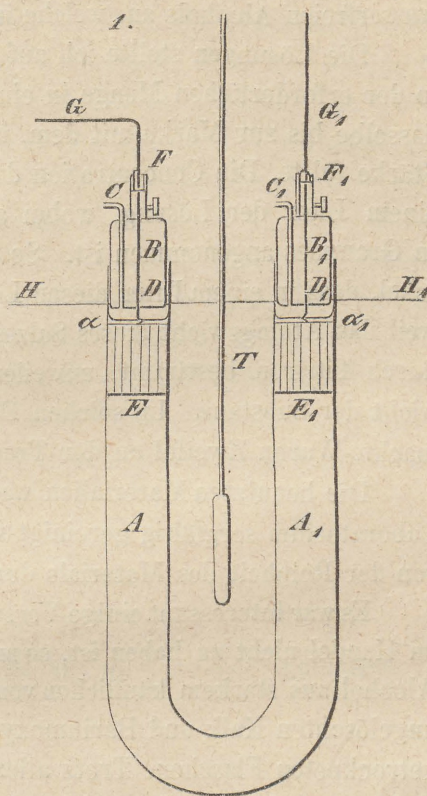
fläche einer jeden Platte betrug gegen 20 cmq. (beide Seiten der Platte zusammengezählt).
 Oben ragten die Drähte über die Stöpsel heraus und waren dort an Messingcylindern FF_1
 geklemmt, welche oben zu Näpfen ausgebohrt waren.
 Die Näpfe waren mit Quecksilber gefüllt und dienten
 zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte GG_1 . Der ganze
 Apparat tauchte bis HH_1 in ein grosses Gefäss mit
 Wasser, dessen Temperatur am Thermometer T ge-
 messen wurde.

Die Widerstände wurden so bestimmt, dass der
 eine Zuleitungsdraht G abwechselnd bald in den einen
 bald in den andern Napf der Cylinder FF_1 getaucht
 wurde, wodurch die Lösung in den Stromkreis einge-
 schaltet oder aus demselben ausgeschlossen wurde.
 Der Widerstand der Cylinderansätze und der von
 ihnen bis zu den Electroden führenden Drähte kann
 vollständig vernachlässigt werden, da er, aus den Di-
 mensionen berechnet, in seiner Gesammtheit noch
 nicht 0,04 S. E. betrug. Jeder Widerstand wurde
 dreimal gemessen und die weiter unten angeführten
 Zahlen sind das arithmetische Mittel der drei Mes-
 sungen, bei welchen die Temperaturen in der Regel
 nicht um mehr als 0,1, nur in Ausnahmefällen um
 0,3 variirten.

Ausser den Widerständen wurde noch die Dichte
 einer jeden Lösung und die Stärke des Alcohols ge-
 messen. Zu den Bestimmungen der Dichte diente eine
 Stöpselflasche von 25 cmc. Inhalt. Obgleich diese Bestimmungen noch bis in die 4. Deci-
 malstelle genau sind, theile ich sie doch nur bis auf drei Decimalen mit, weil sich der Ein-
 fluss der Temperaturfehler bis auf diese Grenze erstreckt. Es wurde nämlich die Bestimmung
 des specifischen Gewichtes so gemacht, dass sogleich, nachdem die Messung des Wider-
 standes beendet, die Flüssigkeit in die Stöpselflasche gebracht und gewogen wurde. Daher
 bezieht sich das specifische Gewicht auf die letzte, bei den Widerstandsmessungen bestimmte,
 Temperatur und kann von der mittleren Temperatur doch um einen kleinen Bruchtheil eines
 Grades abweichen.

Die Stärke des Spiritus bestimmte ich mit einem Metallalcoholometer, welches auf
 0,2 Procent getheilt war, durch Schätzung konnten noch 0,04 Procent gemessen werden.
 Dieses sorgfältig geprüfte Instrument verdanke ich der Güte des Vorstehers des hiesigen
 Aichungsbüreaus des Herrn Gluchow, der mir ein mit besonderer Sorgfalt gearbeitetes
 und geprüftes Instrument zur Disposition stellte, wofür ich ihm an diesem Orte meinen

Fig. 1.



Dank ausspreche. Die Reductionen der Angaben des Instrumentes auf die in Russland für Alcoholometer angenommene Normaltemperatur von 12°5 (R.) wurde nach den vom Aichungsbureau herausgegebenen Tabellen berechnet. Die unten angeführten Stärkegrade des Alcohols bedeuten Volumprocente desselben, d. h. sie zeigen die Anzahl von Cubikeinheiten wasserfreien Alcohols an, welche in 100 Einheiten wässrigen Alcohols enthalten sind.

Die Lösungen stellte ich auf die Weise her, dass ich die zu untersuchende Substanz in der erforderlichen Menge in einem Kolbenfläschchen von 50 cmc. Inhalt abwog und dann dasselbe bis zur Marke mit dem, in grösserer Menge vorhandenen, Alcohol von bestimmter Stärke füllte. Die Concentration der Lösung ist ausgedrückt in der Anzahl von Molekeln in einem Liter der Lösung, wobei als Gewicht der Molekel das Atomgewicht der Substanz in Grammes angenommen ist. So bedeutet beispielsweise eine Jodkaliumlösung von $\frac{1}{4}$ Molekel, dass in einem Liter dieser Lösung $\frac{1}{4} \times 332,2 = 83,05$ gr. Jodkalium enthalten sind, weil das Atomgewicht dieses Salzes = 332,2 ist. Gewöhnlich wurde die Stärke der Lösung durch Titriren bestimmt, zuweilen aber auch direct aus dem zur Lösung benutzten Gewicht der Substanz. In solchen Fällen wurden die Wägungen mit besonderer Sorgfalt gemacht. Waren Zweifel an der Trockenheit des Materials vorhanden, so wurde stets titirt.

Die benutzten Materialien waren ohne Ausnahme sehr rein und grösstentheils in meinem Laboratorium sorgfältig gereinigt worden; wo dieses unterlassen worden war, habe ich mich von der Reinheit des Materials durch vorhergehende Prüfungen überzeugt.

Es war interessant einige Versuche mit wasserfreiem Alcohol anzustellen. Da ein solcher im Handel nicht zu haben ist, so musste derselbe eigens präparirt werden. Ich erhielt solchen Alcohol aus starkem käuflichen von 94,5 Volumprocenten durch dreimalige Destillation über ungelöschten Kalk und Bariumoxyd bei Vermeidung jeglicher Luftfeuchtigkeit in sorgfältig getrockneten Flaschen. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln und mit Anwendung und strenger Befolgung aller Regeln erhielt ich als letztes Distillat einen Alcohol, der doch nicht ganz frei war von Wasser, wie man dies aus dem spezifischen Gewichte desselben folgern muss. In einem zweihalsigen Picnometer mit fein calibrirten Röhren wurde das spezifische Gewicht des Distillats bei 18°42 zu 0,79278 gefunden, während nach Mendelejeff's Versuchen ¹⁾ vollständig wasserfreier Alcohol bei dieser Temperatur das spezifische Gewicht 0,79094 haben müsste. Der von mir hergestellte Alcohol hatte demnach eine Stärke von 99,35 Volumprocent, er enthielt also noch eine geringe Menge Wasser, und es scheint mir kaum möglich zu sein ganz wasserfreien Alcohol in geringen Mengen herzustellen. Nur wenn man mit so bedeutenden Massen operirt, wie Mendelejeff es gethan hat, kann man erwarten wasserfreies Distillat zu erhalten.

Zur Beschreibung der Versuche im Allgemeinen habe ich nichts weiter hinzuzufügen und gehe daher zur Beschreibung der einzelnen Versuche und zur Aufzählung der Beobachtungsergebnisse über.

1) Менделѣевъ. О соединеніи спирта съ водою.

1. Jodkalium = K_2J_2 Atomgewicht 332,2.

5. Das zu den Versuchen benutzte Jodkalium war sehr rein und vollkommen trocken. Das reinste im Handel vorkommende Jodkalium war sorgfältig gereinigt und getrocknet worden und wurde noch ausserdem durch Analyse auf seine Reinheit und etwaigen Wassergehalt geprüft. Nachdem für eine jede Lösung erst der Widerstand, dann das spezifische Gewicht bestimmt worden, wurde die Lösung nach der vortrefflichen Methode von Vollrath auf Jod titirt. Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle № 1 zusammengestellt, in welcher p_1 die Stärke der Lösung in Molekeln auf den Liter bedeutet, v die Stärke des zur Lösung benutzten Alcohols in Volumprocenten für die Temperatur 12,5 (R.) D bezeichnet das spezifische Gewicht der Lösung, R_t ihren Widerstand in S. E. bei der Temperatur t° . R_{18} ist der auf 18° reducirte Widerstand. In der rechten Abtheilung der Tabelle bedeutet p wiederum die Stärke der Lösung in abgerundeten Zahlen, R den für diese Stärke berechneten Widerstand, wobei die Reduction auf runde Zahlen unter der Voraussetzung gemacht ist, dass die Widerstände der Lösungen ihren Concentrationen umgekehrt proportional seien. Aus diesen Werthen von R ist dann der *aequivalente Leitungswiderstand* ρ nach der Gleichung:

$$\rho = 4 \cdot p \cdot R$$

berechnet. Für Lösungen von $\frac{1}{4}$ Molekel ist demnach $\rho = R$.

L bedeutet schliesslich die Leitungsfähigkeit und ist aus $L = \frac{100000}{R}$ gefunden.

Tabelle № 1.

№	p_1	v	D	R_t	t	R_{18}	p	R	ρ	L
1	0,252	0	1,063*	85,1	18,71	86,3	$\frac{1}{4}$	86,9	86,9	1151
2	0,249	5,9	1,051	98,9	18,60	100,2	»	99,8	99,8	1002
3	0,254	16,2	1,040	128,1	18,69	130,0	»	130,5	130,5	766
4	0,251	26,3	1,028	161,6	19,30	166,5	»	167,2	167,2	598
5	0,251	37,0	1,012	204,8	18,18	205,8	»	206,6	206,6	484
6	0,251	46,8	0,996	230,5	18,81	235,1	»	236,1	236,1	415
7	0,251	56,9	0,982	269,9	18,10	270,6	»	271,4	271,4	368
8	0,250	66,4	0,944	304,8	18,21	306,4	»	306,4	306,4	326
9	0,251	73,5	0,920	345,4	17,00	337,1	»	337,4	337,4	295
10	0,251	0	1,060	87,1	17,80	86,7	»	87,0	87,0	1149
11	0,251	5,5	1,052	98,7	17,86	98,4	»	98,8	98,8	1012
12	0,251	10,7	1,045	114,7	17,98	114,7	»	115,2	115,2	868
13	0,251	19,2	1,036	139,6	18,04	139,8	»	140,4	140,4	712
14	0,251	29,7	1,024	178,3	18,12	178,8	»	179,5	179,5	557
15	0,251	40,4	1,009	217,3	18,00	217,3	»	218,2	218,2	459

N ^o	p_1	v	D	R_t	t	R_{18}	p	R	φ	L
16	0,251	49,6	0,993	247,0	17,98	246,9	$\frac{1}{4}$	247,9	247,9	403
17	0,251	58,8	0,975	284,0	17,20	278,5	»	279,6	279,6	358
18	0,251	69,8	0,949	321,2	17,76	319,3	»	320,6	320,6	312
19	0,1254	0	1,030	165,0	17,97	164,9	$\frac{1}{8}$	165,4	82,7	605
20	0,1254	5,5	1,022	195,6	17,91	195,2	»	195,8	97,9	511
21	0,1254	10,7	1,015	225,0	17,98	224,9	»	225,6	112,8	443
22	0,1254	19,2	1,007	277,4	17,98	277,3	»	278,2	139,1	360
23	0,1254	29,7	0,995	358,9	18,00	358,9	»	360,0	180,0	278
24	0,1254	40,4	0,980	430,2	17,98	430,0	»	431,4	215,7	218
25	0,1254	49,6	0,963	486,7	18,00	486,7	»	488,3	244,2	205
26	0,1254	58,8	0,946	572,6	16,60	553,6	»	555,4	277,7	180
27	0,1254	69,8	0,921	639,1	16,76	619,7	»	621,7	310,8	161
28	0,1254	79,4	0,896	698,8	18,00	698,8	»	701,0	350,5	143
29	0,0618	0	1,015*	320,0	18,38	322,5	$\frac{1}{16}$	319,5	79,9	313
30	0,0618	5,5	1,007	368,1	18,22	369,8	»	366,3	91,6	273
31	0,0618	10,7	1,000	432,2	18,35	435,5	»	431,4	107,8	232
32	0,0618	19,2	0,991	536,1	18,40	540,9	»	535,8	134,0	187
33	0,0618	29,7	0,980	748,3	17,11	713,4	»	706,7	176,7	141
34	0,0618	40,4	0,966	866,8	17,50	856,6	»	848,6	212,2	118
35	0,0618	49,6	0,949	973,6	17,70	966,5	»	957,4	239,4	104
36	0,0618	58,8	0,931	1122,7	16,52	1081,5	»	1071,3	267,8	93
37	0,0618	69,8	0,906	1239,5	16,77	1200,8	»	1189,5	297,4	84
38	0,0618	79,5	0,881	1349,6	16,98	1313,8	»	1301,5	325,4	77

Die mit einem Sterne bezeichneten Dichtigkeiten sind nicht gemessen, sondern den Hoffmann'schen ¹⁾ Tabellen entnommen und für die Beobachtungstemperaturen berechnet worden.

Um alle Widerstände auf eine gemeinsame Temperatur zu reduciren, für welche, wie in meinen früheren Versuchen und in denen von F. Kohlrausch 18° angenommen wurde, benutzte ich theils die von Kohlrausch gefundenen Temperaturcoefficienten, theils habe ich dieselben für einige Lösungen selbst bestimmt. Diese Bestimmungen mussten gemacht werden, weil ich nicht voraussetzen durfte, dass für wässrige und alkoholische Lösungen dieselben Coefficienten gälten und der Einfluss der Temperatur auf alkoholische Lösungen ganz unbekannt ist.

Die ersten Bestimmungen des Temperaturcoefficienten machte ich an der Lösung N^o 9; ich fand bei verschiedenen Temperaturen folgende Widerstände.

1) Hoffmann. Tabellen für Chemiker.

Tabelle № 2.

t	R_t	R_{18}
16,78	349,5	337,9
18,26	334,9	337,3
18,95	329,3	337,8
19,91	321,2	337,9

Mittel: 337,7

$$\alpha = 0,0272$$

Der Temperaturcoefficient α ist nach diesen Versuchen 0,0272 und gilt für eine Lösung in Alcohol von 73,5 Procent; für eine wässrige Lösung von derselben Stärke fand Kohlrausch den Coefficienten 0,0200. Der Einfluss der Temperatur auf den Widerstand einer alcoholischen Lösung ist demnach stärker als auf den einer wässrigen.

Eine zweite Versuchsreihe zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten machte ich an der Lösung № 28.

Tabelle № 3.

t	R_t	R_{18}
16,80	720,6	698,3
18,23	693,9	698,0
20,44	658,0	699,4
21,74	637,9	699,3

Mittel: 698,8

$$\alpha = 0,0257$$

№ 28 ist eine Lösung in Alcohol von 79,5 Procent; der Temperaturcoefficient für dieselbe ist gleich 0,0257 gefunden, während er für eine entsprechende wässrige Lösung nach Kohlrausch's Untersuchungen 0,0206 beträgt.

Die gefundenen zwei Temperaturcoefficienten können zwar keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, da die Temperaturen, aus denen sie hergeleitet sind, einander zu nahe liegen; soviel aber kann aus diesen Messungen doch mit Sicherheit gefolgert werden, dass der Widerstand alcoholischer Lösungen mit der Temperatur beträchtlich rascher sich ändert als derjenige wässriger Lösungen.

Ich habe die Temperaturcoefficienten nur für die angeführten zwei Proben direct bestimmt; für die übrigen Lösungen habe ich die Coefficienten aus Kohlrausch's Messungen und aus den von mir gefundenen berechnet, indem ich annahm, dass sich der Temperaturcoefficient dem Alcoholgehalte proportional ändere. Diese Annahme ist von der Wahrheit nicht weit entfernt, und keinesfalls können durch dieselbe wesentliche Unrichtigkeiten in den auf 18° reducirten Widerständen entstehen, da die Beobachtungstemperaturen

von 18° wenig abweichen und der Coëfficient für alkoholische Lösungen von dem für wässrige auch wenig sich unterscheidet.

Schliesslich habe ich für das Jodkalium noch den Widerstand einer Reihe wässriger Lösungen von verschiedener Stärke bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle № 4.

№	p_1	R_t	t	R_{18}	p	R	ρ	L
39	0,2520	85,1	18,70	86,3	$\frac{16}{64}$	86,9	86,9	1151
40	0,2510	87,1	17,80	86,7	$\frac{16}{64}$	87,0	87,0	1149
41	0,1882	114,2	17,13	112,2	$\frac{12}{64}$	112,6	84,4	888
42	0,1254	165,0	17,97	164,9	$\frac{8}{64}$	165,4	82,7	605
43	0,0618	320,0	18,38	322,5	$\frac{4}{64}$	319,5	79,9	313
44	0,0464	427,6	17,01	419,7	$\frac{3}{64}$	415,5	77,9	241
45	0,0309	632,2	16,79	623,9	$\frac{2}{64}$	615,8	77,0	162

2. Jodnatrium = Na_2J_2 Atomgewicht 300.

6. Das zu den Versuchen benutzte Jodnatrium habe ich durch wiederholtes Auflösen schon sehr rein gekauften Salzes in starkem Alcohol und Auskrystallisiren des Salzes aus der Lösung gereinigt. Das Material war sehr rein, ohne jegliche Spur von gelblicher Färbung, im stärksten Alcohol ohne Rückstand löslich, aber nicht ganz trocken. Da dieses Salz mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und in feuchtem Zustande sich leicht zersetzt, so mussten die Wägungen sehr rasch gemacht werden. Aus diesem Grunde konnten die Proben nicht so genau hergestellt werden, als es wünschenswerth war, und musste ausserdem jede Probe nach beendigter Widerstandsmessung titirt werden, was wiederum nach Vollrath's Methode geschah.

Tabelle № 5.

№	p_1	v	D	R_t	t	R_{18}	p	R	L
46	0,2456	0	1,057*	108,9	18,72	110,5	$\frac{1}{4}$	108,6	921
47	0,2250	0	1,057	118,1	18,60	119,7	»	107,8	928
48	0,2281	5,9	1,043	136,8	18,24	137,5	»	125,1	799
49	0,2285	16,2	1,032	176,2	18,43	177,9	»	162,6	615
50	0,2277	26,3	1,020	230,1	17,81	229,0	»	208,6	479
51	0,2313	37,0	1,007	274,9	18,00	274,9	»	254,9	392
52	0,2317	46,8	0,991	310,7	18,20	312,2	»	289,4	346
53	0,2312	56,9	0,972	340,0	18,17	341,5	»	315,9	317

N.	p_1	v	D	R_t	t	R_{18}	p	R	L
54	0,2277	66,4	0,950	378,6	18,55	384,1	$\frac{1}{4}$	349,9	284
55	0,2322	73,5	0,934	394,6	19,04	405,8	»	377,0	265
56	0,2257	86,3	0,898	471,7	19,29	488,7	»	441,2	227
57	0,2361	94,2	0,876	515,3	19,42	536,0	»	517,2	186

Wie früher ist die mit einem Stern bezeichnete Dichte den Hoffmann'schen Tabellen für Chemiker entnommen.

Die Spalte unter φ ist hier fortgelassen weil nur Proben von $\frac{1}{4}$ Molekel untersucht sind.

Für Jodnatriumlösungen habe ich den Temperaturcoefficienten nicht direct bestimmt; für wässrige Lösungen entnahm ich ihn den Untersuchungen Kohlrausch's, für alkoholische habe ich den Coefficienten unter der Voraussetzung berechnet, dass für eine alkoholische Lösung von Jodnatrium der Temperaturcoefficient sich nach demselben Gesetze ändere wie für eine entsprechende Jodkaliumlösung. Die Erfahrung an andern Salzen berechtigt zu dieser Annahme; sollte sie indessen auch nicht ganz zutreffend sein, so können dadurch doch nur sehr unbedeutende Fehler entstehen, da die Beobachtungstemperaturen so wenig von 18° abweichen, dass die Reduction gewöhnlich nur 1,5 und nur einmal ausnahmsweise 5 Procent beträgt.

3. Kohlensaures Kali = K_2CO_3 Atomgewicht 138,37.

7. Die Lösungen wurden aus reinem und vollständig trockenem Salze hergestellt durch sorgfältiges Abwägen und nicht weiter titirt, da die Stärke der Lösung auf diese Weise genauer bestimmt werden kann als durch Titriren, wenn man nur sicher ist mit ganz trockenem Material zu arbeiten. Die Resultate der Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei indessen die Spalten p_1 und R_{18} fortgelassen wurden, da sie mit p und R identisch sind.

Tabelle № 6.

N.	p	v	D	R_t	t	R	φ	L
58	$\frac{1}{2}$	0	1,074*	61,0	18,51	61,7	123,4	1630
59	»	5,9	1,043	72,8	19,02	74,5	149,0	1342
60	»	16,2	1,031	99,3	19,53	102,8	205,6	973
61	»	26,3	1,017	138,1	19,83	144,1	288,2	691
62	»	37,0	1,001	192,8	20,00	202,2	404,4	495

Auch für diese Lösung habe ich den Temperaturcoefficienten nicht gemessen, sondern den von Kohlrausch für eine wässrige Lösung gefundenen angenommen; für alkoholische Lösungen habe ich dann den Coefficienten in demselben Maasse verändert, wie ich dieses für Jodkalium und Jodnatriumlösung gethan.

Schon bei der Lösung № 62 begann die Spaltung derselben in zwei Flüssigkeitsmassen, die deutlich von einander gesondert waren: in eine wässrige Lösung des Salzes und in eine

über ihr stehende Schichte von Alcohol. Durch Umrühren konnte ich diese Lösung noch homogen erhalten, bei einer nachfolgenden Lösung in stärkerem Spiritus war das nicht mehr möglich und es musste daher die Untersuchungsreihe hier abgebrochen werden.

4. Chromsaures Kali (gelbes) = K_2CrO_4 Atomgewicht 194,47.

8. Ich benutzte dasselbe Präparat, welches ich für meine früheren Versuche sehr rein hergestellt hatte. Zu den gegenwärtigen Versuchen wurde das Salz durch anhaltendes starkes Erhitzen von neuem getrocknet. Da das chromsaure Kali sehr beständig und nicht hygroskopisch ist, so wurden die Lösungen durch Abwägung hergestellt und nicht titriert.

Tabelle № 7.

№	p	v	D	R_t	t	R	φ	L
63	$\frac{1}{2}$	0	1,081*	58,9	17,55	58,4	116,8	1713
64	»	5,9	1,055	69,3	17,95	69,2	138,4	1445
65	»	16,2	1,042	95,5	18,94	97,6	195,2	1024
66	»	26,3	1,030	131,7	19,22	135,5	271,0	738

Der Temperaturcoefficient für die wässrige Lösung dieses Salzes war von mir schon früher gleich 0,0217 gefunden worden; mit Hilfe dieser Zahl wurden die Temperaturcoefficienten für die alcoholischen Lösungen wie früher bestimmt.

In einer nächst folgenden stärkeren Probe von Alcohol löste sich das Salz nicht mehr ohne Rückstand.

5. Pikrinsäure = $C_6H_2(OH)3(N_2O_3)$ Atomgewicht 229,13.

9. Die Pikrinsäure war rein und trocken, die Lösung wurde durch Abwägen hergestellt.

Tabelle № 8.

№	p_1	v	D	R_t	t	R_{18}	L_{18}	p	φ	L
67	0,01562	0	1,001	1000,5	20,03	1041,1	96	$\frac{1}{4}$	74,0	1351
68	0,01562	5,5	0,993	1157,9	19,69	1197,0	84	»	—	—
69	0,03125	5,5	1,005	563,8	18,80	572,9	175	»	85,1	1175
70	0,03125	10,7	0,991	643,9	18,57	651,2	154	»	96,7	1034
71	0,03125	19,2	0,979	767,7	19,46	790,1	126	»	117,4	852
72	0,03125	29,7	0,967	943,7	20,35	998,0	100	»	148,2	675
73	0,03125	40,4	0,952	1237,9	20,65	1303,7	76	»	—	—
74	0,06250	40,4	0,955	617,3	20,23	644,8	155	»	193,7	516
75	0,06250	49,6	0,938	761,3	20,26	795,7	126	»	—	—
76	0,12500	49,6	0,945	401,6	20,14	418,8	239	»	239,0	416
77	0,12500	58,8	0,926	501,3	19,50	516,3	194	»	294,7	349
78	0,12500	69,8	0,902	636,0	19,89	660,0	152	»	—	—
79	0,25000	69,8	0,916	370,1	18,89	376,7	265	»	376,7	265
80	0,25000	79,5	0,900	504,8	18,23	507,1	197	»	507,1	197
81	0,25000	89,5	0,878	780,8	18,00	780,8	128	»	780,8	128

Für die letzte Probe bestimmte ich noch den Temperaturcoefficienten, wobei ich folgende Zahlen erhielt.

Tabelle № 9.

t	R_t	R_{18}
15,68	818,4	781,2
17,76	785,0	780,4
18,52	772,8	780,9
19,78	753,9	780,7
		Mittel: 780,8

$$\alpha = 0,0200$$

Aus diesen Versuchen ergibt sich der Temperaturcoefficient 0,0200; für eine wässrige Lösung habe ich den Coefficienten 0,0196 gefunden doch sind mir die Beobachtungen verloren gegangen und nur das Endresultat finde ich in meinem Journale verzeichnet. Alle Reductionen der Widerstände der Pikrinsäure habe ich mit dem gemeinsamen Coefficienten 0,0200 gemacht. Hierdurch können keine beträchtlichen Fehler entstanden sein, denn einerseits nimmt der Temperaturcoefficient mit Verringerung des Alcoholgehalts in der Lösung ab, andererseits wächst er aber auch wiederum mit einer Abnahme der Stärke der Lösung; und bei meinen Versuchen waren in der That stärkere Concentrationen nur bei alcoholreicheren Lösungen benutzt worden. Eine Abnahme des Temperaturcoefficienten mit Verminderung des Alcoholgehaltes zeigen alle meine Versuche ohne Ausnahme; eine Zunahme desselben mit Verdünnung der Lösung ist überhaupt nur gering, aber doch vorwaltend, wie dies die Versuche von F. Kohlrausch beweisen.

Eine Vergleichung der Widerstände von Pikrinsäure in Lösungen von gleicher Concentration aber von verschiedenem Alcoholgehalte, liess sich nicht durchführen, weil diese Säure in Wasser so wenig löslich ist, dass $\frac{1}{32}$ Molekel, d. h. 7,2 Gr. im Liter Wasser sich nicht mehr ohne Rückstand lösen. Wollte man daher gleich starke Lösungen für alle verschiedenen Stärkegrade des Alcohols, von 0 an untersuchen, so müsste man Lösungen benutzen, die weniger als $\frac{1}{32}$ Molekel Säure enthielten. Dann aber würden die alcoholischen Lösungen so geringer Stärke ausserordentlich grosse Widerstände zeigen, so grosse, dass sie mit Genauigkeit nicht zu messen wären. Wollte man z. B. den Widerstand einer Lösung von $\frac{1}{64}$ Molekel, wie die von mir benutzte wässrige, in Alcohol messen, so würde man ihn über 10000 S. E. finden.

Um jedoch trotzdem eine Vergleichung der Widerstände bei gleicher Concentration für Lösungen in Alcohol von verschiedener Stärke von 0 bis 90 Procent machen zu können, verfuhr ich auf folgende Weise. Ich löste $\frac{1}{4}$ Molekel Pikrinsäure in einem Liter Alcohol von 89,5 Procent und in noch zwei folgenden Proben schwächeren Alcohols von 79,5 und 69,8 Procent. In dem nächstfolgenden Alcohol von 58,8 Procent löste sich $\frac{1}{4}$ Molekel Pikrinsäure

nicht mehr ohne Rückstand auf. Es wurde daher eine Lösung von $\frac{1}{8}$ Molekel in dem schon benutzten Alcohol von 69,8 Procent hergestellt und durch Vergleichung der Widerstände dieser Lösung und der schon früher untersuchten von $\frac{1}{4}$ Molekel in demselben Alcohol ein Reductionsfactor für alle Lösungen von $\frac{1}{8}$ Molekel hergeleitet, mit welchem sie auf die Stärke von $\frac{1}{4}$ Molekel umgerechnet wurden. Ebenso wurden im Alcohol von 49,6 Procent zwei Lösungen hergestellt, die eine von $\frac{1}{8}$, die andere von $\frac{1}{16}$ Molekel. Das Verhältniss der Widerstände dieser zwei Lösungen ergab den Reductionsfactor für alle Lösungen von $\frac{1}{16}$ Molekel. Ebenso musste ich noch $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{32}$ Molekel in Alcohol von 40,4 Procent und schliesslich $\frac{1}{32}$ und $\frac{1}{64}$ in Alcohol von 5,5 Procent lösen. Diese vier Reductionsfactoren sind:

von $\frac{1}{8}$	auf $\frac{1}{4}$	0,571		
» $\frac{1}{16}$	» $\frac{1}{8}$	0,526	auf $\frac{1}{4}$	0,3004
» $\frac{1}{32}$	» $\frac{1}{16}$	0,495	» $\frac{1}{4}$	0,1487
» $\frac{1}{64}$	» $\frac{1}{32}$	0,479	» $\frac{1}{4}$	0,07117

mit Hülfe dieser Zahlen sind alle Widerstände auf den gemeinsamen Concentrationsgrad von $\frac{1}{4}$ Molekel reducirt und in den letzten Spalten unter φ und L in der Tabelle angeführt. Diese Zahlen beziehen sich demnach grösstentheils auf fictive Lösungen, welche in Wirklichkeit gar nicht bestehen können. Das angewandte Reducionsverfahren stützt sich auf die Annahme, dass die Abhängigkeit des Widerstandes von der Concentration der Lösung für eine wässrige Lösung demselben Gesetze folgt, wie für eine alcoholische oder aber, dass der Einfluss des Alcoholgehaltes auf den Widerstand der Pikrinsäurelösung für alle Concentrationsgrade der Lösung derselbe ist. Wie weit eine solche Voraussetzung begründet und mit welchen Einschränkungen sie zulässig ist werden spätere Betrachtungen darthun.

6. Jodcadmium = CdJ_2 Atomgewicht 366.

10. Das Jodcadmium habe ich aus der bekannten chemischen Fabrik von Schering bezogen und von vorzüglicher Reinheit gefunden. Das Salz löste sich im stärksten Alcohol vollständig und klar ohne Färbung und Trübung. Die Lösungen wurden verschieden behandelt: die erste Serie von $\frac{1}{4}$ Molekel Stärke wurde nach Gewicht hergestellt; die erste Probe dieser Serie wurde auf Jod titirt, weil der Wassergehalt des Salzes nicht bekannt war; die übrigen Proben dieser Serie wurden genau von demselben Gewicht genommen, wie die erste und wurde für dieselben auch dieselbe Stärke angenommen. Da das Salz in einem wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt wurde konnte es aus der Luft kein Wasser aufnehmen. Die übrigen Lösungen von $\frac{1}{2}$ und 1 Molekel wurden jede einzeln titirt. Die Resultate der Untersuchungen dieses Salzes sind in der Tabelle № 10 mitgetheilt.

Tabelle № 10.

№	p_1	v	D	R_t	t	R_{18}	p	R	ρ	L
82	0,2468	0	1,075	492,5	18,00	492,5	$\frac{1}{4}$	489,9	489,9	20
83	»	5,5	1,067	587,0	17,55	580,1	»	577,0	577,0	173
84	»	10,7	1,060	713,6	17,63	707,3	»	703,5	703,5	142
85	»	19,2	1,051	913,3	17,77	904,9	»	900,0	900,0	111
86	»	29,7	1,039	1240,1	17,86	1235,4	»	1228,7	1228,7	82
87	»	40,4	1,028	1595,4	18,08	1598,9	»	1590,3	1590,3	63
88	»	49,6	1,012	1972,1	16,85	1903,4	»	1893,1	1893,1	53
89	»	58,8	0,990	2166,7	17,16	2113,3	»	2101,9	2101,9	47
90	»	69,8	0,966	2342,1	18,00	2342,1	»	2329,5	2329,5	43
91	»	79,5	0,940	2595,5	17,81	2582,1	»	2567,3	2567,3	38
92	»	89,5	0,911	3251,4	18,03	3248,5	»	3231,0	3231,0	31
93	0,5016	0	1,139	—	18,00	298,9	$\frac{1}{2}$	299,8	599,6	333
94	0,5029	6,0	1,132	—	18,00	353,8	»	356,4	712,8	281
95	0,5060	15,2	1,121	—	18,00	465,0	»	470,6	941,2	213
96	0,4930	23,3	1,107	—	18,00	577,4	»	574,9	1149,8	174
97	0,5026	34,5	1,094	—	18,00	764,1	»	768,1	1536,2	130
98	0,4978	43,7	1,080	—	18,00	910,1	»	914,4	1828,8	109
99	0,5040	56,2	1,058	—	18,00	1096,4	»	1105,2	2210,4	90
100	0,5050	65,0	1,040	—	18,00	1209,2	»	1221,4	2442,8	82
101	0,5077	75,4	1,015	—	18,00	1332,4	»	1352,9	2705,8	74
102	0,4948	85,1	0,990	—	18,00	1544,6	»	1528,5	3057,0	66
103	0,4888	93,5	0,964	—	18,00	2066,3	»	2020,0	4040,0	49
104	0,9734	0	1,303	—	18,00	185,2	1	180,2	720,8	555
105	0,9870	6,0	1,289	—	18,00	223,2	»	220,3	881,2	454
106	0,9872	15,2	1,263	224,2	17,82	289,1	»	285,7	1142,8	346
107	0,9765	23,3	1,253	—	18,00	341,4	»	333,4	1333,6	300
108	1,0044	34,5	1,243	—	18,00	445,1	»	447,1	1788,4	224
109	0,9974	43,7	1,229	—	18,00	523,1	»	524,5	2098,0	191
110	1,0014	56,2	1,206	—	18,00	640,6	»	641,5	2566,1	156
111	1,0729	65,0	1,186	—	18,00	656,2	»	704,0	2816,0	142
112	1,0015	75,4	1,168	—	18,00	779,9	»	781,0	3124,0	128
113	0,9771	85,1	1,131	—	18,00	891,8	»	871,4	3485,6	115
114	1,0048	93,5	1,122	—	18,00	1177,1	»	1182,7	4730,8	85

Für die Lösung № 82 bestimmte ich den Temperaturcoefficienten und fand:

Tabelle № 11.

t	R_t	R_{18}
15,84	522,5	492,9
17,29	501,1	492,5
22,91	436,3	492,1

Mittel: 492,5

$$\alpha = 0,0260$$

Bezug auf den Widerstand ganz besonderes Interesse. Ich habe es daher nicht unterlassen wollen die Untersuchungen auch auf schwache Lösungen auszu-
dehnen. Um die Widerstände solcher Lösungen zu messen habe ich noch einen zweiten Appa-
rat für die Widerstandsmessungen construiren lassen, der in nebenstehender Zeichnung in

natürlicher Grösse abgebildet ist. Er besteht aus einem einerseits zugeblasenen dicken Glas-
 rohre A von 17 mm. innerem Durchmesser und 55 mm. Höhe, auf dessen oberes, offenes und
 abgeschliffenes Ende ein Messingdeckel B passt, der aus zwei durch Asphalt von einander
 isolirten Hälften besteht. Von einer jeden Hälfte des Deckels gehen dicke Kupferdrähte a
 und b hinab, an welche die platinirten, etwas cylindrisch concaven Platinelectroden E be-
 festigt sind. Nach oben führen zwei Drähte α und β zu zwei kleinen Quecksilbernäpfen,
 durch welche die Ein- und Ausschaltung des Apparates in den Stromkreis ausgeführt wird.
 Der ganze Deckel ist mit Asphalt bestrichen, ebenso die Zuleitungsdrähte a und b , und nur
 die Platinelectroden sind bloss. Zu jedem Versuche wurden in das Gefäss genau 10 cme.
 Lösung gebracht, die dann bis beinahe an den Deckel heranreichte und etwa 15 mm. über
 den oberen Rand der Electroden ragte, die von einander an den nächsten Rändern 7 in der
 Mitte 13 mm. abstanden. Der Apparat tauchte bis beinahe an den Deckel in Wasser MN .

Mit diesem Apparate sind für die Widerstände die in der 13-ten Tabelle zusammen-
 gestellten Werthe gefunden worden.

Tabelle № 13.

№	p_1	v	D	R_{18}	t	p	R_1	R	φ	L
115	0,2444	0	1,071	36,17	18,00	$\frac{1}{4}$	35,35	489,9	—	204
116	0,1202	0	1,025	56,18	18,00	$\frac{1}{8}$	53,99	748,2	374,1	134
117	0,1236	34,5	0,983	172,8	18,00	»	171,0	2369,1	1184,6	42
118	0,1235	65,0	—	274,8	18,00	»	271,5	3762,9	1881,4	26
119	0,1234	93,5	0,846	446,0	18,00	»	440,3	6102,0	3051,0	16
120	0,06223	0	1,007	83,42	18,00	$\frac{1}{16}$	83,74	1160,5	290,1	86
121	0,06274	34,5	0,966	282,5	18,00	»	283,6	3930,5	982,6	32
122	0,06257	65,0	0,907	479,6	18,00	»	480,2	6654,2	1663,5	15
123	0,06259	93,5	0,828	728,3	18,00	»	729,3	10107,4	2526,8	10
124	0,1243	0	1,028	54,28	18,00	$\frac{1}{8}$	53,96	747,8	373,9	134

Bei der geringen Entfernung der Electroden von einander muss die geringste Aende-
 rung ihrer Lage eine grosse Aenderung im Widerstande veranlassen; dass die Electroden
 ihre gegenseitige Lage unverändert beibehalten haben, zeigt ein Vergleich der Widerstände
 № 116 u. 124.

Um die mit diesem Gefässe erhaltenen Widerstände mit den früheren vergleichbar zu
 machen, wurde in dem neuen Apparate der unter № 115 angegebene Widerstand einer schon
 früher unter № 82 untersuchten Lösung bestimmt. Dieser Widerstand, reducirt auf 18°
 und auf die Stärke von $\frac{1}{4}$ Molekel betrug 489,9 S. E., in dem neuen Gefässe ist er gleich
 35,35 S. E. gefunden worden, woraus für die neuen Beobachtungen der Reductionsfactor
 13,8585 folgt. Mit dieser Zahl wurden die unter R_1 angeführten Widerstände multiplicirt
 und so die Werthe R erhalten, aus denen dann wie früher φ hergeleitet ist.

11. Die Widerstände von Pikrinsäure und Cadmiumjodid habe ich noch für Lösungen im stärksten Alcohol untersucht, dessen Herstellung oben in Punkt 4 pg. 8 beschrieben wurde. Bei 18° fand ich für diese Lösungen folgende Widerstände:

Für Pikrinsäurelösung von 0,300 Molekel 5767 S. E.

» Jodcadmiumlösung » 0,661 » 3905 »

Endlich habe ich noch den Widerstand einer Lösung von 0,200 Molekeln Pikrinsäure in Schwefelaether zu bestimmen versucht, in welchem sich die Säure gut löst. Der Widerstand dieser Lösung erwies sich jedoch so gross, dass er nach der bisher benutzten Methode nicht gemessen werden konnte. Ich suchte daher den Widerstand ohne Brücke zu messen, durch abwechselndes Ein- und Ausschalten der Lösung in einen unverzweigten Strom, und benutzte dazu 6 Bunsensche Elemente und eine Siemens'sche Tangentenboussole, an welche die Zweigschliessung 10 angebracht war, wodurch der Strom in der Boussole auf $\frac{1}{10}$ vermindert wird. Bei Ausschaltung der Pikrinsäure und bei Einführung in den Stromkreis statt ihrer 10.000 S. E. zeigte die Nadel eine Ablenkung von 24°. Nun wurde der Widerstand und die Zweigleitung der Boussole entfernt und die Pikrinsäure eingeschaltet. Ich erhielt hierbei gar keinen merklichen Ausschlag der Nadel. Nehme ich als Grenze der bemerkbaren Ablenkung 0,1 Grad an, so folgt hieraus, dass der Widerstand einer aetherischen Lösung von Pikrinsäure nicht geringer als 25. Millionen S. E. sein kann. Eine solche Lösung kann als Nichtleiter betrachtet werden.

12. Die erhaltenen Resultate der Widerstandsbestimmungen sollen nun benutzt werden um nach einer Gesetzmässigkeit zwischen den Widerständen alcoholischer Lösungen und der Stärke des zur Lösung benutzen Alcohols zu suchen. Vorerst will ich aber die schon früher erwähnte Behauptung Matteucci's prüfen, nach welcher wässrige und alcoholische Lösungen eines und desselben Salzes gleiche Widerstände haben sollen, wenn ihre spezifischen Gewichte einander gleich sind. Aus meinen Beobachtungsergebnissen lassen sich mehrere Beispiele zur Prüfung dieses Satzes benutzen, doch genügen schon einige wenige um die völlige Unhaltbarkeit der Behauptung Matteucci's nachzuweisen.

So finden wir z. B. für Jodkalium:

1. Dichte 1,030.

Lösung von $\frac{1}{8}$ Molekel in Wasser	Widerstand 165
» » $\frac{1}{4}$ » » Alcohol von 25,8%	» 160

2. Dichte 1,015.

Lösung von $\frac{1}{16}$ Molekel in Wasser	Widerstand 322
» » $\frac{1}{8}$ » » Alcohol von 10,7%	» 225
» » $\frac{1}{4}$ » » » » 36,0%	» 202

Ebenso finden wir für Lösungen von Jodcadmium:

3. Dichte 1,075.

Lösung von $\frac{1}{4}$ Molekel in Wasser	Widerstand 492
» » $\frac{1}{2}$ » » Alcohol von 46,6%	» 953

4. Dichte 1,139.

Lösung von $\frac{1}{2}$ Molekel in Wasser	Widerstand 299
» » 1 » » Alcohol von 83,0%	» 937

Nur das erste Beispiel zeigt einen Fall, wo die Behauptung Matteucci's angenähert sich bestätigt; in den übrigen Beispielen kann aber von einer Annäherung an dieses Gesetz auch nicht entfernt die Rede sein, da man statt gleicher Widerstände für Jodkalium die Zahlen 322 — 225 — 202 und für Jodcadmium 492 — 953 und 299 — 937 findet.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich demnach folgende Schlüsse:

1. *Matteucci's Behauptung, dass alkoholische und wässrige Lösungen desselben Salzes bei gleicher Dichte der Lösungen gleiche Widerstände haben, steht mit der Erfahrung im Widerspruch.*

2. *Die Widerstände solcher alkoholischer und wässriger Lösungen desselben Salzes, welche gleiche Dichtigkeiten haben, stehen zu einander in keiner einfachen Beziehung.*

13. Der Einfluss des Alcoholgehaltes einer Lösung auf ihren galvanischen Widerstand kann nach zwei Richtungen hin untersucht werden. Man kann sich erstens die Frage stellen, wie sich der Widerstand eines und desselben Salzes bei verschiedenen Concentrationsgraden der Lösung durch einen Zusatz von Alcohol ändert oder zweitens die andere Frage, nach welchem Gesetze diese Aenderung für Lösungen verschiedener Salze von aequivalenter Stärke erfolgen.

Zur Beantwortung der ersten Frage können die Widerstandsmessungen der Lösungen von Kalium- und Cadmiumjodid benutzt werden, welche zu diesem Zwecke in genügender Anzahl vorhanden sind.

Die in der Tabelle № 1 unter $\rho = 4pR$ angeführten Widerstände der Jodkaliumlösungen wurden einer leichteren Vergleichung wegen so umgerechnet, dass die Widerstände der wässrigen Lösungen gleich 100 gemacht wurden und die der aequivalenten alkoholischen Lösungen in dieser Einheit ausgedrückt. Die auf solche Weise erhaltenen relativen Widerstände wurden dann auf runde Zahlen des Alcoholgehaltes umgerechnet. Diese Umrechnung geschah durch lineare Interpolation. Die Resultate dieser Umrechnung sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt, wobei indessen Bruchtheile fortgelassen wurden, weil in Folge der wiederholten Interpolationen, die ja nicht strenge sind, die erste Decimale nicht mehr sicher ist.

Tabelle № 14.

v	R'_4	R''_4	R_4	r_4	ΔR_4	R_8	r_8	ΔR_8	R_{16}	r_{16}	ΔR_{16}
0	100	100	100	100	0	100	100	0	100	100	0
5	113	113	113	118	+ 5	116	119	+3	114	120	+6
10	130	129	130	137	+ 7	134	139	+5	132	139	+7
15	147	146	146	155	+ 9	152	159	+7	150	159	+9
20	165	165	165	173	+ 8	172	178	+6	171	179	+8
25	185	186	186	191	+ 5	195	198	+3	197	198	+1
30	207	207	207	211	+ 4	218	217	-1	222	218	-4
35	228	228	228	229	+ 1	239	237	-2	243	238	-5
40	249	249	249	247	- 2	259	256	-3	263	257	-6
45	268	267	268	265	- 3	278	276	-2	282	277	-5
50	286	285	286	283	- 3	295	295	0	300	297	-3
55	307	306	306	301	- 5	319	315	-4	321	316	-5
60	327	326	326	320	- 6	339	334	-5	339	336	-3
65	347	348	348	338	-10	358	354	-4	356	356	0
70	369	370	370	357	-13	378	374	-4	374	375	+1
75	—	—	—	—	—	401	393	-8	392	395	+3

In dieser Tabelle bedeuten R'_4 und R''_4 die für eine Lösung von $\frac{1}{4}$ Molekel in zwei verschiedenen Beobachtungsreihen gefundenen relativen Werthe der Widerstände, bezogen auf die einer wässrigen Lösung derselben Concentration gleich 100. Die geringen Differenzen zwischen den Resultaten dieser zwei Reihen, die nie eine Einheit übersteigen, erklären sich befriedigend aus dem Fortlassen der Brüche. Aus den Werthen R'_4 und R''_4 ist das Mittel R_4 genommen.

Vergleicht man die Werthe R_4 für die Lösung von $\frac{1}{4}$ Molekel mit R_8 und R_{16} für solche von $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ Molekel, so wird man bemerken, dass für entsprechende Lösungen, d. h. für solche von gleichem Alcoholgehalte, die relativen Widerstände R einander nahe gleich sind; es ist daher statthaft aus diesen drei Werthen ein Mittel zu ziehen, welches für alle drei untersuchten Jodkaliumlösungen von $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{4}$ Molekel gültig ist. Diese Mittelwerthe sind in der folgenden Tabelle 15 zusammengestellt.

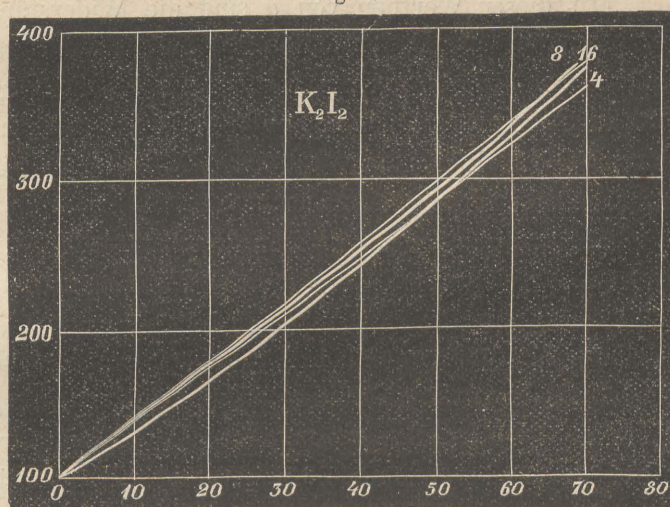
Tabelle № 15.

v	R	r	ΔR
0	100	100	0
5	114	119	+ 5
10	132	138	+ 6
15	149	158	+ 9
20	169	177	+ 8
25	193	196	+ 3
30	216	215	- 1

v	R	r	ΔR
35	237	234	— 3
40	257	254	— 3
45	276	273	— 3
50	294	292	— 2
55	315	311	— 4
60	335	330	— 5
65	354	350	— 4
70	374	369	— 5

Die Mittelwerthe weichen von den einzelnen Bestimmungen, aus denen sie hergeleitet sind, höchstens um 3 bis 4 Procent ab. Anschaulicher als durch obenstehende Tabelle wird die Uebereinstimmung durch beifolgende Zeichnung № 3 illustriert, in welcher die Volumprocente des zur Lösung benutzten Alcohols als Abscissen, die relativen Werthe der Widerstände R als Ordinaten aufgetragen sind. Die Curven der Zeichnung drücken demnach das Gesetz aus, nach welchem die Widerstände der Lösungen sich mit dem Alcoholgehalte derselben ändern. Die Zahlen, mit welchen die Curven bezeichnet sind, entsprechen den Indicis der in den Tabellen angeführten R .¹⁾

Fig. 3.



Die Curven von $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ Molekellösungen weichen von einander so wenig ab, dass sie auf der Zeichnung nicht getrennt dargestellt werden konnten.

Die nahe Coincidenz der drei Curven führt zu dem Schlusse, dass:

3. Der Einfluss des Alcoholgehaltes auf den Widerstand einer Jodkaliumlösung von der Stärke derselben fast unabhängig ist.

Für sehr schwache Lösungen scheint das eben ausgesprochene Gesetz sehr nahezu strenge zu sein, für stärkere, z. B. für solche von $\frac{1}{4}$ Molekel oder 8,3 Procent ist es dagegen weniger streng.

Die Gestalt der Curven zeigt ferner, dass sie von der Geraden nur wenig abweichen, oder, dass der Widerstand alcoholischer Lösungen dem Alcoholgehalte derselben nahezu

1) Durch einen Fehler in der Zeichnung steht 16 bei der weiter zu erwähnenden Geraden.

proportional ist. Es lässt sich daher das Gesetz der Abhängigkeit des Widerstandes vom Alcoholgehalte der Lösungen durch eine Gleichung von der Gestalt:

$$R = 100 (1 + a \cdot v)$$

ausdrücken.

Bestimmt man für die drei untersuchten Concentrationsgrade der Jodkaliumlösungen den Werth der Constanten a , so erhält man:

Für die Lösung von $\frac{1}{4}$ Molekel $a = 0,0367$

» » » » $\frac{1}{8}$ » $a = 0,0391$

» » » » $\frac{1}{16}$ » $a = 0,0393$

Im Mittel $a = 0,0384$

Mit diesen Werthen von a sind die Widerstände r in den Tabellen № 14 und 15 berechnet worden, die von den beobachteten Widerständen R um die nebenbei stehenden Differenzen ΔR abweichen. Ausserdem ist die Gerade für $\frac{1}{4}$ Molekel auf die Zeichnung № 3 aufgetragen und man sieht, dass sie von der entsprechenden Curve nur sehr wenig abweicht. Für Lösungen von $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ Molekel im Liter fallen die Geraden mit den entsprechenden Curven noch näher zusammen.

Man kann daher mit grosser Annäherung folgern, dass:

4. Für Jodkaliumlösungen in der Stärke von 0 bis $\frac{1}{4}$ Molekel, oder 8,3 Procent, die Widerstände dem Alcoholgehalte der Lösungen proportional wachsen.

14. Die für das Jodkalium gefundene einfache Beziehung zwischen der Stärke des für die Lösung benutzten Alcohols und dem Widerstande der Lösung findet sich beim Jodcadmium nicht wieder. Rechnet man die Widerstände der Lösungen dieses Salzes ebenso um, wie dieses für die Jodkaliumlösungen geschehen, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen.

Tabelle № 16.

v	R_1	R_2	R_4
0	100	100	100
5	118	116	116
10	138	136	140
15	157	155	164
20	174	178	189
25	194	202	221
30	222	230	253
35	250	259	287
40	274	285	322
45	299	312	356
50	324	336	389
55	350	362	412

v	R_1	R_2	R_4
60	371	385	434
65	391	407	455
70	411	428	476
75	431	449	502
80	458	474	527
85	485	509	582
90	555	588	667

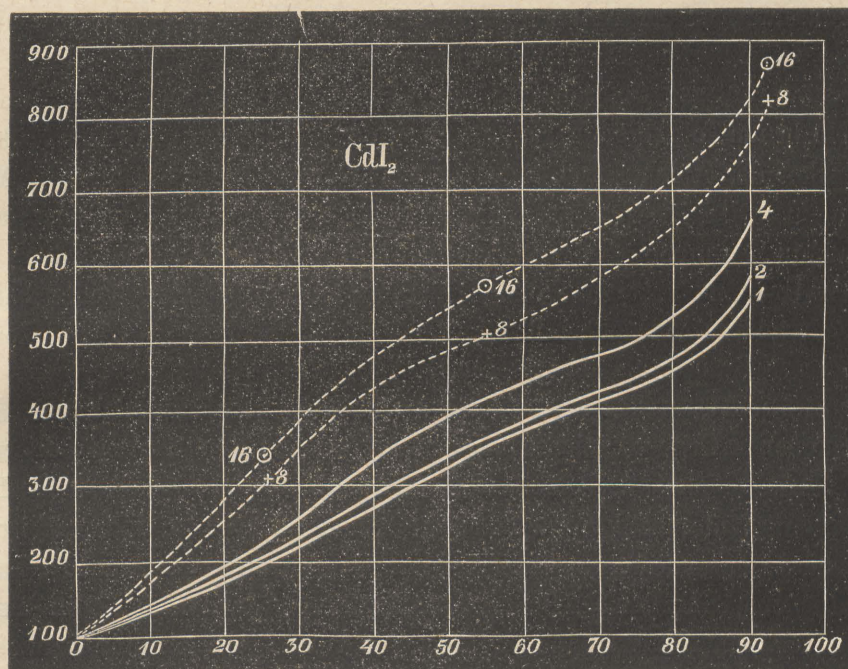
Grösserer Anschaulichkeit wegen sind auch diese drei Beobachtungsreihen graphisch dargestellt, wobei indessen der verticale Maassstab in der Zeichnung Fig. 4 gegen den in Zeichnung Fig. 3 zweimal vermindert ist.

Ein Blick auf nebenstehende Zeichnung genügt um zu zeigen, dass der Einfluss der Stärke des Alcoholgehaltes auf den Widerstand einer Jodcadmiumlösung von der Stärke der Lösung ganz beträchtlich abweicht; namentlich ist dieses, auffallender Weise, für schwache Lösungen besonders merklich, während für Jodkalium das Umge-

kehrte gilt. Ausserdem bemerkt man, dass für schwache Lösungen des Jodcadmiums der Alcoholgehalt auf den Widerstand der Lösung einen grösseren Einfluss ausübt, als für stärkere Lösungen; in beschränkterem Maasse gilt dasselbe auch für Lösungen von Jodkalium.

Von einer Proportionalität der relativen Widerstände einer Jodcadmiumlösung und der Stärke des zu derselben benutzten Alcohols, kann auch entfernt nicht die Rede sein, da die Curven für die Widerstände von der Gestalt einer Geraden viel zu sehr abweichen. Auffallend ist hierbei die zweimalige Krümmung, welche die Linien zeigen, indem sie anfangs bis etwa 55 Procent rasch ansteigen, dann bis etwa 80% eine Verzögerung im Ansteigen nach-

Fig. 4.



weisen, worauf sie wiederum sehr rasch anwachsen. Dass dieses complicirte Verhalten nicht etwa Beobachtungsfehlern zuzuschreiben ist, sondern dass es wirklich in der Natur der Erscheinung liegt, wird durch den sehr ähnlichen Verlauf aller drei Curven bewiesen. Auch die vereinzeltten Beobachtungen an Lösungen von $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ Molekel, die nicht genügen um nach ihnen Curven zu ziehen, zeigen, trotz der geringeren Anzahl, in welcher sie gemacht sind, doch deutlich die zweimalige Krümmung, welche für die Curven für Lösungen von 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ Molekel charakteristisch ist. In der Zeichnung Fig. 4 sind unter Bezeichnung 8 und 16 die Widerstände für diese schwächeren Lösungen eingetragen und dann durch die punktirten Curven verbunden.

Der so sehr verschiedenartige Einfluss, den die Stärke des Alcohols als Lösungsmittel auf Lösungen von Jodkalium und Jodcadmium ausübt, wird wohl aus dem so sehr verschiedenen Verhalten dieser zwei Salze gegen Alcohol zu erklären sein. Gegen das eine Salz, Jodkalium, ist der Alcohol ganz indifferent; er löst es gar nicht, und in der Lösung treten, wie weiter unten gezeigt werden wird, auch keine Complexmolekeln auf, während hingegen das zweite Salz, Jodcadmium, im Alcohol sehr leicht löslich ist, wobei sich Complexmolekeln in um so grösserer Zahl, und wahrscheinlich auch in um so höherem Grade, bilden, je stärker der Alcohol und je concentrirter die Lösung ist. Solchen Molekeln von grösserer Complication ist wohl auch die zweimalige Krümmung der Widerstandscurven für die Jodcadmiumlösungen zuzuschreiben, denn diese Krümmung weist doch darauf hin, dass ausser den Umständen, welche den Widerstand der Lösungen beider Salze gemeinsam ändern, noch andere vorhanden sind, welche auf Jodcadmium allein wirken und zwar nach einem anderen Gesetze als die ersteren.

15. Ausser den betrachteten zwei Salzen habe ich keine andern in Lösungen von verschiedenen Concentrationsgraden untersucht und es lässt sich daher aus dem vorliegenden Materiale nicht entscheiden, wie weit für die übrigen Salze der Einfluss des Alcoholgehaltes auf den Widerstand von dem Salzgehalte der Lösungen abhängig ist. Es liegt aber genügendes Beobachtungsmaterial vor um den Einfluss des Alcoholgehaltes auf Lösungen verschiedener Salze und gleicher Concentration zu beurtheilen. Zu diesem Zwecke kann man die relativen Widerstände für Lösungen von $\frac{1}{4}$ Molekel unter einander vergleichen. Nur für das kohlensaure und das gelbe chromsaure Salz des Kali liegen keine Untersuchungen für solche Stärke der Lösung vor; es mussten daher zur Vergleichung Lösungen von $\frac{1}{2}$ Molekel hinzugezogen werden.

Ich habe nun für ein jedes Salz die Widerstände, wie früher, auf den einer wässrigen Lösung, gleich 100, bezogen und hierdurch die in folgender Tabelle mitgetheilten Werthe erhalten:

Tabelle № 17.

<i>v</i>	1 K_2I_2	2 Na_2I_2	3 K_2CO_2	4 K_2CrO_4	5 CdI_2	6 Pikrinsäure
0	100	100	100	100	100	100
5	113	113	118	116	116	114
10	129	129	139	138	140	129
15	146	146	161	161	164	145
20	165	166	191	191	189	162
25	186	187	224	224	221	184
30	207	208	266	—	253	204
35	228	228	310	—	287	230
40	249	246	—	—	322	260
45	267	260	—	—	356	292
50	285	275	—	—	389	326
55	306	288	—	—	412	367
60	326	302	—	—	434	412
65	348	319	—	—	455	461
70	369	336	—	—	476	518
75	—	355	—	—	502	593
80	—	378	—	—	527	700
85	—	402	—	—	582	860
90	—	441	—	—	667	1073
95	—	485	—	—	—	—

Die Zahlen dieser Tabelle sind in der Zeichnung Fig. 5 auf folgender Seite graphisch dargestellt, wobei wiederum die Abscissen den Alcoholgehalt der Lösung bedeuten, die Ordinaten den relativen Widerstand. Die Curven sind mit denselben Nummern bezeichnet wie die Salze in der 17. Tabelle.

Vergleicht man die Widerstände der verschiedenen Salze unter einander, so findet man für alle nur die eine gemeinsame Erscheinung, dass, ohne Ausnahme, für alle untersuchten Stoffe der Widerstand der Lösung mit dem Alcoholgehalte derselben wächst. Das Gesetz dieses Wachstums ist aber für verschiedene Lösungen ein sehr verschiedenes.

Soweit sich die Vergleichung nach dem gegebenen Beobachtungsmaterial verfolgen lässt, werden die Widerstände des kohlensauren und neutralen chromsauren Salzes des Kali vom Alcohol ganz in gleichem Grade beeinflusst. Die Curven der beiden Salze sind in dem Diagramme Fig. 5 nicht von einander zu trennen gewesen.

Bis zu einem Alcoholgehalte von 35 Procent fallen ferner die Curven für Jodkalium, Jodnatrium und Pikrinsäure zusammen, dann aber, bei noch stärkerem Alcoholgehalte, beginnen sie rasch zu divergiren; der Widerstand der Pikrinsäure wächst hierbei am geschwindesten, der der Jodnatriumlösung am langsamsten.

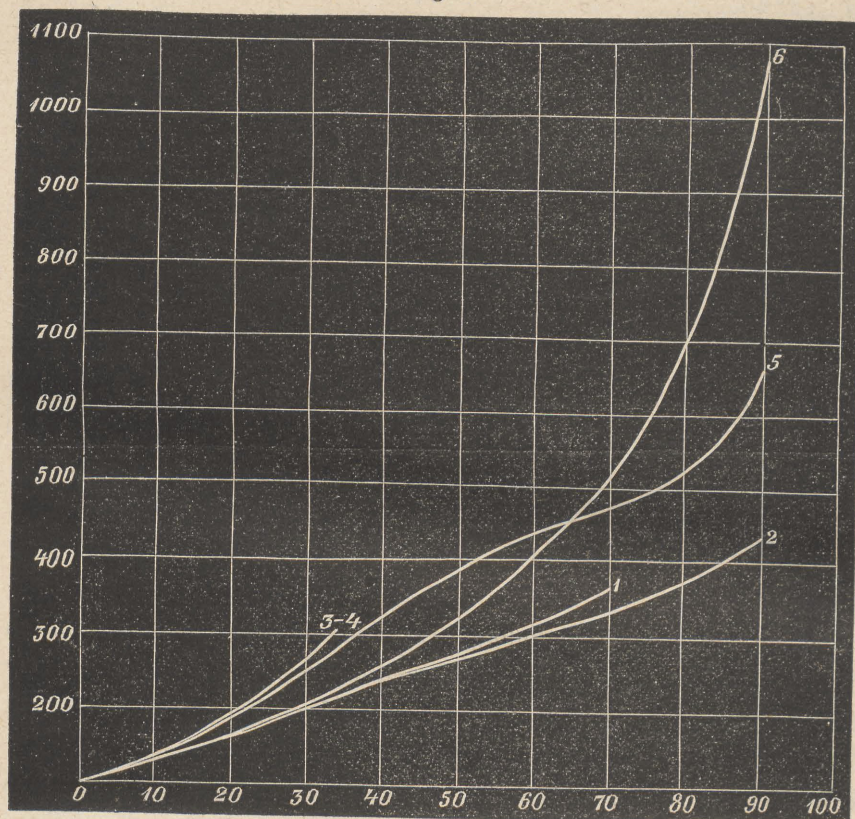
Bis zu einem Alcoholgehalte von 70 Procent folgt das Jodnatrium ebenso gut dem

Gesetze einer Geraden wie das Jodkalium und kann daher der Widerstand durch die Gleichung

$$R = 100 (1 + b \cdot v)$$

ausgedrückt werden. Der Coëfficient b für Jodnatrium ist $= 0,03434$, während für das

Fig. 5.



Jodkalium der Coëfficient $0,03663$ gefunden worden ist, also nicht sehr verschieden von dem des Jodnatriums. Ueber 70 Procent hinaus wächst die Curve geschwinder, als es das Gesetz der Geraden verlangt, wie das auch alle übrigen Salze zeigen.

Eine ausgesprochene zweimalige Krümmung zeigt nur die Curve für Jodcadmiumlösungen. Bis etwa 25 Procent Alcoholgehalt hat die Curve dieses Salzes einen ganz ähnlichen Ver-

lauf wie die des kohlensauren und chromsauren Kalis, dann aber wächst der Widerstand des Cadmiumsalzes langsamer als der der Kalisalze; von 35 Procent verzögert sich das Wachsthum des Widerstandes für das Cadmiumsalz in immer stärkerem Maasse bis etwa 65 Procent Alcoholgehalt, um dann ausserordentlich rasch zuzunehmen. Einen ähnlichen Verlauf, wenn auch in viel beschränkterem und nur schwach merkbaren Maasse, scheint auch die Curve für den Widerstand des Jodnatriums zu zeigen. Bis 35 Procent fällt sie mit der Curve für Jodkalium zusammen, dann steigt sie schwächer an, um von 75 Procent an wiederum beträchtlich rascher zu steigen. Indessen ist in diesem Falle die zweimalige Krümmung so schwach, dass sie kaum nachweisbar ist.

Aus der Gestalt der Curven für die Widerstände der Pikrinsäure und des Jodcadmiums

ersieht man deutlich, wie bei grossem Alcoholgehalte der Einfluss des Alcohols auf den Widerstand der Lösungen immer schneller wächst. Die Curven haben eine Gestalt, als ob sie sich der Ordinate 100 wie einer Assymptote nähern. Es hat den Anschein als ob Lösungen in vollkommen wasserfreiem Alcohole den Strom gar nicht leiten. Dass eine aetherische Lösung von Pikrinsäure, trotz der relativ grossen Löslichkeit im Aether ein Nichtleiter ist, habe ich schon oben angeführt. Mit der Annahme eines unendlichen Widerstandes von Lösungen in absolutem Alcohole, steht in vollem Einklange der sehr grosse Widerstand des Jodcadmiums und der Pikrinsäure in Lösungen von 99,35 procentigem Spiritus, deren auf p. 20 Erwähnung geschehen. Macht man für diese Lösungen die Reduction auf $\frac{1}{4}$ Molekel, so erhält man für Pikrinsäure den relativen Widerstand angenähert 9500 und für Jodcadmium 3700, so dass gegen Alcohol von 90 Procent die Pikrinsäure 9 mal, das Jodcadmium etwa $6\frac{1}{2}$ mal stärkeren Widerstand zeigt.

II. Jonenüberführung.

16. Die neueren Untersuchungen von F. Kohlrausch¹⁾ über die Widerstände der Electrolyte stellen diese Erscheinung in die allernächste Beziehung zu den Bewegungsgeschwindigkeiten der Jonen in dem gelösten Electrolyte, wodurch die schon früher mehrfach bemerkte Analogie zwischen galvanischem Leitungsvermögen eines Electrolyten und der Fluidität der Lösungen oder ihrem inneren Reibungswiderstande verständlich werden. Aus diesem Grunde müssen die Widerstände der Electrolyte stets im Zusammenhange mit anderen Bewegungserscheinungen in demselben studirt werden, so unter anderen Erscheinungen auch mit derjenigen der Jonenwanderung, wie das schon früher von Anderen, in letzter Zeit auch von F. Kohlrausch in der citirten Abhandlung geschehen ist. Das Studium der Ueberführung der Jonen giebt aber auch Aufschluss über einige Vorgänge in Lösungen, welche wiederum auf den Leitungswiderstand der Electrolyte zurückwirken und daher für eine Erklärung der Widerstände von besonderer Bedeutung sind.

Ueber die Erscheinung, welche Hittorf Jonenwanderung genannt hat, liegen bereits ziemlich viele Beobachtungen vor, so von Daniell²⁾, Pouillet³⁾, Hittorf⁴⁾, Almeida⁵⁾, G. Wiedemann⁶⁾, Weiske⁷⁾, Bourgoin⁸⁾ und Anderen. Die eingehendsten Untersuchungen über diese Erscheinung hat Hittorf gemacht; er auch ist der erste gewesen, wel-

- | | |
|---|---|
| 1) F. Kohlrausch, Wiedem. Annl. B. VI, p. 1. | XCVIII, p. 1. — CIII, p. 1. — CVI, p. 337. |
| 2) Daniell. Pogg. Annl. LXIV, p. 18. — Philos. Transactions T. I, p. 4. | 5) Almeida. Bibliothèque universelle 1855, Mai. |
| 3) Pouillet. Pogg. Annl. B. LXV, p. 474. — Comptes rendus T. XX, p. 1544. | 6) G. Wiedemann. Pogg. Annl. XCIX, p. 177. |
| 4) Hittorf. Pogg. Annl. B. LXXXIX, p. 177. — | 7) Weiske. Pogg. Annl. CIII, p. 466. |
| | 8) Bourgoin. Anns. d. chimie et d. physique (4) XIV, 157, 430—XXI, 264—XXII, 361. |

cher die Ueberführungszahlen der Ionen als die relativen, oder richtiger ausgedrückt, als die partiellen Geschwindigkeiten der Ionen gedeutet hat. Während man bis Hittorf stillschweigend annahm, dass die positiven und negativen Ionen, die sich bei der Electrolyse bilden, mit gleicher Geschwindigkeit durch den Electrolyten hindurch fortgeführt werden, zeigte Hittorf, dass diese Geschwindigkeiten verschieden sein müssen. Bedeutet v die volle relative Geschwindigkeit des einen Ions gegen das andere, so ist nach Hittorf's Auffassung $\frac{1}{n}v$ die partielle Geschwindigkeit des einen, z. B. des negativen, $\frac{1}{p}v$ die des anderen, des positiven Ions. Hier sind $\frac{1}{n}$ und $\frac{1}{p}$ die Ueberführungszahlen der Ionen und wenn man $v = 1$ macht, zugleich die partiellen Geschwindigkeiten oder die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wegelängen derselben. Da die Summe der partiellen Wegelängen gleich sein muss der vollen Wegelänge, um welche sich die beiden Ionen von einander entfernt haben, so muss, da ja die Ionen nach entgegengesetzten Richtungen fortgeführt werden, $\frac{1}{n} + \frac{1}{p} = 1$ und daher sowohl $\frac{1}{n}$ als auch $\frac{1}{p}$ kleiner als Eins sein.

Obgleich die Auffassung Hittorf's zu wiederholten Malen angegriffen worden ist, so ist sie doch als die wahrscheinlichste Deutung der Erscheinung der Ionenwanderung anzunehmen und wird jetzt wohl von der Mehrzahl der Physiker getheilt. Doch muss man sich hüten, in den Ueberführungszahlen Hittorf's immer nur die partiellen Geschwindigkeiten der Ionen zu erblicken, d. h. die Ueberführungszahlen unbedingt den partiellen Geschwindigkeiten proportional zu setzen. In manchen Fällen ist es nämlich nothwendig die Ueberführungszahlen anders zu deuten, wie das Hittorf selbst schon bemerkt hat.

Um dies zu zeigen muss nochmals hervorgehoben werden, dass die Ionen entgegengesetzt gerichtete Bewegungen haben und daher die Zahlen $\frac{1}{p}$ und $\frac{1}{n}$ nie den Werth Eins erreichen oder richtiger überschreiten können. Die Voraussetzung, welche Quinke¹⁾ macht, dass nämlich die Ionen auch in ein und derselben Richtung fortgeführt werden können, verlangt, dass das Lösungsmittel mit zersetzt werde, wodurch der Vorgang der Electrolyse zwar complicirt wird, die Grunderscheinung jedoch, nämlich die entgegengesetzte Bewegung der Ionen dennoch bleibt. Diese Voraussetzung Quinke's kann allerdings gemacht werden, um einige von Hittorf's Beobachtungsergebnissen zu erklären; sie widerspricht aber der Erfahrung, denn es sind thatsächlich Fälle von scheinbar gleichgerichteter Bewegung der Ionen bekannt, wobei eine Zersetzung des Lösungsmittels nachweislich nicht stattfindet.

Es steht demnach wohl fest, dass nach der Deutung, welche Hittorf und mit ihm wohl die Mehrzahl aller Physiker, der Erscheinung der Ionenwanderung geben, die Ueberführungszahlen $\frac{1}{n}$ und $\frac{1}{p}$ ächte Brüche sein müssen und keiner von ihnen einen negativen Werth annehmen kann. Nun aber kommen unter Hittorf's Versuchen wiederholt Fälle vor,

1) Quinke. Pogg. Annl. B. CXLIV, p. 16.

wo die eine Ueberführungszahl, etwa $\frac{1}{p}$, grösser als Eins ist, während die andere negativ wird. Solche Fälle hat Hittorf z. B. an starken wässrigen Lösungen des Jodcadmiums und noch einiger anderer Salze constatirt. Die Resultate von Hittorf's Versuchen an Jodcadmiumlösungen in Wasser habe ich in folgender Tabelle ausgeschrieben:

Tabelle № 18.

№	H ₂ O	Cd	J ₂
1	1,8813	— 0,258	1,258
2	3,04	— 0,192	1,192
3	4,277	— 0,148	1,14
4	18,12	+ 0,069	0,931
5	69,60	+ 0,358	0,642
6	166,74	+ 0,387	0,613

In dieser Tabelle bedeuten die Zahlen unter H₂O das Gewicht des Wassers auf einen Gewichtstheil Salz, unter Cd steht die Anzahl von Molekeln Cadmiums, welche auf eine Molekel, im Kupfervoltameter ausgeschiedenen Kupfers, zur Kathode wandert, wenn die Zahl mit + bezeichnet ist und umgekehrt zur Anode, wenn sie negativ ist. Ebenso bedeuten die Zahlen unter J₂ die Ueberführungen des Jodes zur Anode.

Für die drei ersten Proben, die sich auf stärkere Lösungen beziehen, beträgt die Ueberführung des Jods zur Anode mehr als Eins, d. h. $\frac{1}{p} > 1$ und dem entsprechend ist die Ueberführung des Cadmiums zur Kathode negativ, d. h. das Cadmium wird gleichfalls zur Anode fortgeführt, also in derselben Richtung wie das Jod.

Hier also liegt ein Fall vor, wo die Ionen scheinbar in gleicher Richtung fortgeführt werden; es müsste also nach Quinke eine Wasserzersetzung eintreten, die aber thatsächlich nicht stattfindet. Hören wir wie Hittorf selbst diesen Fall erläutert. Er sagt: ¹⁾

«Die Zahlen, welche die concentrirten Lösungen des Jodcadmiums № 1, 2 und 3 liefern, weichen von den bis jetzt erhaltenen wesentlich ab. Wir finden hier von beiden Bestandtheilen an der Anode nach der Electrolyse eine Vermehrung, welche, da die mittleren Schichten ihre Zusammensetzung bewahrten, an der Kathode eine gleich starke Verminderung bedingt».

«Wollten wir dieses Ergebniss wie früher deuten ²⁾, so hätten sich beide Ionen, Jod wie Cadmium, zur Anode in der Weise bewegt, dass ersteres eine grössere Strecke als den Abstand zweier Salzmoleküle jedesmal zurücklegt und erst dann das Metall einholt, das in der nämlichen Richtung, nur weit langsamer, wandert. In der Lösung № 1 zum Beispiel,

¹⁾ Hittorf. Pogg. Annl. CVI, p. 545.

²⁾ Nämlich als verschiedene partielle Geschwindigkeiten der Ionen.

würde sich Jod bei der jedesmaligen Trennung und Wiedervereinigung ungefähr um $1\frac{1}{4}$, Cadmium um $\frac{1}{4}$ des Abstandes zweier Salzmoleküle der Anode nähern».

«Offenbar ist diese Deutung zurückzuweisen und eine andere aufzusuchen».

«In dem Doppelsalze ($\text{JCd} \rightarrow \text{JK}$) bewegte sich das Cadmium mit dem gesammten Jod zur Anode; in den verdünnten Lösungen des Jodcadmiums zeigt das Cadmium das gewöhnliche Verhalten der Metalle und wandert zur Kathode, indem es etwa $\frac{2}{5}$ und Jod $\frac{3}{5}$ des Abstandes zweier Salzmoleküle zurücklegt».

«Ein grosser Theil der Chemiker nimmt gegenwärtig in vielen elementaren und zusammengesetzten Gasen die Atome zu zwei und zwei vereinigt an; mit anderen Worten: er statuirt, was der älteren Schule als eine Absurdität erscheint, chemische Verbindungen zwischen gleichartigen Stoffen. Jedem, der sich genauer mit den Verhältnissen der Lösungen beschäftigt, drängen sich die Analogieen, welche zwischen den aufgelösten und gasförmigen Körpern bestehen, unwillkürlich auf».

«Obige Resultate zwingen mich in den concentrirten Lösungen Doppelsalze anzunehmen, welche aus zwei Aequivalenten JCd bestehen und sich gegen den Strom wie die aus zwei verschiedenen Metallen constituirten verhalten. Sie spalten sich während der Electrolyse in ($\text{JCd} \rightarrow \text{J}$) und Cd . Zur Hälfte wandert das Cadmium zur Kathode und ist im Sinne der herrschenden Electricitätstheorie electropositiv, zur andern Hälfte geht es mit dem gesammten Jod zur Anode. Stehen hierbei die zurückgelegten Wege z. B. in dem Verhältnisse von 2 zu 3, so ergeben sich annähernd die Ueberführungen der Lösung № 2. Auf ein Aequivalent Jod, welches an der Anode frei wird, beträgt die Zuführung desselben $2 \times \frac{3}{5}$ oder 1,2 und an demselben Pole findet sich eine Vermehrung des Cadmium im Betrage von $\frac{3}{5} - \frac{2}{5}$ oder 0,2 derjenigen Quantität, welche, mit Jod aequivalent, an der Kathode frei wird».

«Die bedeutende Abhängigkeit der Ueberführungszahlen von der Concentration der Lösung erklärt sich in derselben Weise, wie bei dem Doppelsalze ($\text{JCd} \rightarrow \text{JK}$). Mit der Zunahme des Wassers zerfallen die Doppelatome in immer wachsender Zahl in die einfachen, der Strom wird daher immer mehr von den einfachen geleitet, welche bei der starken Verdünnung allein vorhanden sind».

«Nur durch diese Deutung vermag ich den Thatsachen gerecht zu werden, und stehe nicht an dieselbe auf das Verhalten sämmtlicher Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören zu übertragen. Die Kalium- und Ammoniumsalze lieferten Ueberführungszahlen, welche fast unabhängig von der Wassermenge bleiben, so dass diese Salze, selbst in den concentrirtesten Lösungen nicht zu Doppelverbindungen zusammentreten. Für die Natrium- und Baryumverbindungen werden die gefundenen Zahlen bereits denjenigen der Magnesiagruppe ähnlicher. Ich bin jedoch weit entfernt mit dieser Auffassung die kleinen Unterschiede in den Ueberführungen erklären zu wollen, da sehr verschiedene andere Ursachen die Abänderungen, die mit der Zunahme des Lösungsmittels eintreten, bedingen können».

«Durch diese zweite Art, wie sich die Ueberführungszahlen deuten lassen, bleibt es zunächst in vielen Fällen unentschieden, welcher Antheil auf Rechnung der verschiedenen Ge-

schwindigkeiten kommt und wie weit sie von der Gruppierung zu complexen Atomen abhängen».

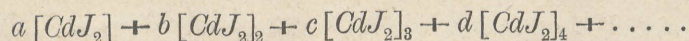
Diese zweite Deutung, welche Hittorf den Ueberführungszahlen giebt, wird man wohl auf alle diejenigen Fälle anzuwenden das Recht haben, in welchen eine deutlich ausgesprochene Abnahme der Ueberführungszahlen mit abnehmender Concentration der Lösung beobachtet wird. Denn, fasst man den galvanischen Widerstand als ein Bewegungshinderniss auf, welches die Ionen bei der Electrolyse erfahren, so bleibt es schwer deutbar, warum eine Verminderung der Concentration der Lösung die Geschwindigkeit der Ionen in verschiedenem Maasse beeinflussen sollte; vielmehr wäre man berechtigt zu erwarten, dass für beide Ionen die Reibungswiderstände in gleichem Maasse wachsen oder abnehmen müssten. Von der andern Seite ist es aber doch nicht unbegründet anzunehmen, dass in einer Lösung bei grösserem Wassergehalte weniger Complexmolekeln vorhanden sind, als bei geringerem. Analoges Verhalten zeigen ja die Lösungen von halbgesättigten oder sauren Salzen.

In einer Beziehung wird man aber die Deutung Hittorf's vielleicht noch erweitern können, indem man in Lösungen nicht nur das Bestehen von Doppelmolekeln wird annehmen dürfen, sondern auch solche von höherer Complication, wobei aber die Zahl solcher hoch complexen Molekeln immer geringer, die der einfacheren immer mehr vorwaltend wird, je mehr der Wassergehalt der Lösung wächst, bis zuletzt bei starkem Verdünnungsgrade die Complexmolekeln nur noch in verschwindend geringer Anzahl vorhanden sind. Es wäre diese Auffassung analog derjenigen für die lebendige Kraft der einzelnen Gasmolekeln.

Diese von Hittorf etwas abweichende Auffassung ist für die uns beschäftigende Frage insofern von Bedeutung, als sie zeigt, dass man bei solcher Voraussetzung auf die partiellen Wegestrecken oder die Geschwindigkeiten der Ionen gar keine Schlüsse zu ziehen berechtigt ist, es sei denn, dass die Ueberführungszahlen der Ionen vom Wassergehalte der Lösungen ganz unabhängig sind.

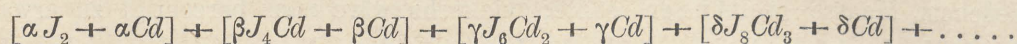
Dass sich in der That in Lösungen Gruppen von mehr als zwei Molekeln eines Salzes bilden können, beweisen die Versuche Hittorf's. Bei einer starken Lösung von Jodcadmium in absolutem Alcohol erhielt Hittorf für das Jod die Ueberführungszahl: 2,103 und bei einer andern Lösung in Amyl alcohol sogar 2,3. Diese grossen Ueberführungszahlen lassen sich aber nur durch das Vorhandensein von Triplemolekeln in der Lösung erklären, Doppelmolekeln genügen dazu schon nicht mehr, wie Hittorf das selbst erkannt hat.

Man wird demnach unter der oben ausgesprochenen Annahme eine Lösung von Jodcadmium ansehen können, als bestehend aus den Molekelgruppen:



In dieser Reihe bedeuten $a, b, c, d, \dots$ rasch abnehmende Coefficienten, und zwar um so rascher abnehmende, je verdünnter die Lösung ist, bis, bei einem hohen Grade von Verdünnung, nur noch der erste Coefficient einen bemerkbaren Werth hat.

Beim Durchgange des Stromes durch dieses Gemenge von Molekelcomplexen werden sie nach der Art zerlegt, wie Hittorf es für Doppelsalze nachgewiesen und für die höher complicirten Molekeln angenommen hat, so dass man nach der Electrolyse folgende Zersetzungsproducte hat:



Auf $(\alpha + \beta + \gamma + \delta + \dots)$ Molekeln Silber im Voltameter werden an der Kathode ebenso viele Molekeln Cd ausgeschieden; dieselbe Anzahl von Jodmolekeln erhält man an der Anode, ausserdem aber noch $(\beta + 2\gamma + 3\delta + \dots) Cd J_2$.

Bei einer Annahme von Complexmolekeln im Electrolyten und einer Zersetzung derselben nach dem von Hittorf angenommenen Schema, findet demnach in der That eine Wanderung sowohl des Jods als auch des Cadmiums nach der Seite der Anode statt, und da die Lösung in den mittleren Schichten stets unverändert bleibt, so hat eine Abnahme des Cadmiums im Kathodengefässe stattgefunden, wie Hittorf's Versuche das auch wirklich zeigen.

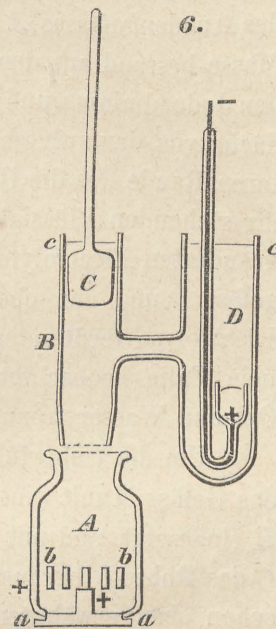
Für die Erscheinungen und die Gesetze der Widerstände von Electrolyten ist diese Auffassung und Deutung insofern von Wichtigkeit, als Jonen von der Gestalt J_2 oder $J_4 Cd$ oder $J_6 Cd_2 \dots$ bei ihrer Bewegung durch die Lösung gewiss sehr verschiedene Widerstände erleiden, und hierin liegt vielleicht mit ein Grund, warum gerade für Jodcadmiumlösungen das Leitungsvermögen einem so ganz anderen Gesetze unterworfen ist, als dem der Proportionalität zwischen Leitung und Stärke der Lösung.

17. Bei der grossen Bedeutung, welche die Erscheinung der Jonenwanderung für die Erklärung des Widerstandes in Electrolyten bieten, habe ich es nicht unterlassen wollen, den Einfluss des Alcoholgehaltes der Lösung auf die Ueberführungszahlen zu untersuchen. Die zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche sind grösstentheils von meinem Freunde und Assistenten Herrn N. Gutkoffsky ausgeführt worden, dem ich mich für diese mühevollen Arbeit in hohem Grade zu Dank verpflichtet fühle.

Die ersten Versuche wurden mit Jodcadmium gemacht, welches für die Erscheinung der Jonenwanderung ganz besonderes Interesse in Anspruch nehmen darf.

Die Electrolyse wurde in einem Apparate ausgeführt, welcher in der nebestehenden Zeichnung № 6 in halber Grösse dargestellt ist. *A* ist eine kleine Flasche von etwa 16 cmc. Inhalt, an welcher der Boden fortgeschliffen und durch eine angekittete Messingplatte *aa* ersetzt ist, von welcher ein dicker Messingstift aufsteigt, der mit der Anode *bb* verlöthet ist. Die Anode besteht aus einem zur Spirale gewundenen Cadmiumstreifen, der bei einigen Versuche übrigens durch Magniumband ersetzt werden musste. Das zur Anode benutzte Cadmium wurde stets amalgamirt angewandt. Zur Einkittung der Messingplatte wurde Asphalt angewandt, mit dem auch die ganze innere Fläche der Messingplatte, so wie der Stift bedeckt war. Der Strom konnte demnach nur durch das Cadmium eintreten, das Jod sich nur an ihm entwickeln. Der Asphalt widerstand vortrefflich auch dem stärksten Alcohol, den ich angewendet habe. In den Hals der Flasche *A* ist das Rohr *B* sorgfältig eingerieben, welches seinerseits durch den eingeriebenen Stöpsel *C* unten geschlossen werden konnte. Beim Zusammensetzen des Apparates wurde das Rohr *B* leicht gefettet und hielt dann vollkommen dicht in der Flasche *A*. *D* ist ein zweites mit *B* verbundenes Rohr, in welches die Kathode gesenkt ist. Dieselbe besteht aus einem feinen Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindrath, das unten umgebogen und zu einem Becher erweitert ist, in welchen einige Tropfen Quecksilber gegossen wurden. Dieses Quecksilber bildet die Kathode des Zersetzungsapparates. Der ganze Apparat wurde bis *cc* mit dem Electrolyten gefüllt und tauchte der Propfen *C* ganz in denselben ein.

Fig. 6.



Anfangs versuchte ich die Messungen mit einem Apparate zu machen, der genau so construirt war, wie Hittorf ihn beschrieben hat, konnte jedoch mit demselben keine zuverlässigen Resultate erhalten. In diesem Apparate fehlte das Gefäss *D*, der Stiel des Propfens *C* lief in einem Glasrohre, an welches eine silberne Kathode in Form eines Kegels befestigt war. An diesem Kegel sollte sich das Cadmium in einer Schichte absetzen. Ich erhielt es jedoch stets in Form von Dendriten, die rasch zu beträchtlicher Länge anwuchsen, dann niederfielen und dabei einen Theil des Electrolyten aus *B* nach *A* überführten und einen andern aus *A* nach *B* verdrängten. Eine Schutzplatte aus Thon half wenig, weil die Dendriten um dieselbe herumwuchsen und dann wiederum in das Gefäss *A* fielen. Ein Versuch den Silberkegel durch ein kleines trichterförmiges Gefäss zu ersetzen, mit Quecksilber als Kathode, gelang besser, weil sich nun Cadmiumamalgam bildete. Doch begann auch jetzt nach einiger Zeit die Dendritenbildung, und es trat der früher erwähnte Uebelstand ein. Ich war schliesslich genöthigt, dass dritte Gefäss *D* hinzuzufügen. Jetzt bildete sich bei der Electrolyse zuerst Cadmiumamalgam, dann wuchsen zwar wiederum Dendriten hervor, oder bei Anwendung von starkem Alcohol als Lösungsmittel Cadmium-

schwarz. Diese Bildungen störten aber den Versuch nicht, weil sie sich am Boden des Gefässes *D* ansammelten.

Nachdem die Electrolyse eine Weile angehalten hatte, waren in der Lösung deutlich drei verschiedene Flüssigkeitsmassen zu unterscheiden. Die erste füllte den unteren Theil des Anodengefässes *A* und reichte genau bis zur oberen Kante der Cadmiumanode. Diese Masse bestand aus der verdichteten Lösung des sich bei der Electrolyse secundär bildenden Jodcadmiums und besass eine starke Lichtbrechung. Sie war durch eine scharfe Grenzfläche von der zweiten Masse getrennt, welche vom oberen Rande der Anode bis zum unteren Rande des die Gefässe *B* und *D* verbindenden Seitenrohres reichte und von der über ihr stehenden Flüssigkeit scharf gesondert war. Diese zweite Masse bestand aus dem ungeänderten Electrolyten. Die dritte Flüssigkeitsmasse endlich füllte das ganze Kathodengefäss *D* und den oberen Theil des Gefässes *B*. Diese Masse bestand aus der durch die Electrolyse verdünnten Lösung. Eine Mengung dieser drei Flüssigkeiten habe ich in keinem Falle beobachtet, sie waren von einander nicht weniger streng gesondert als sich Oel und Wasser trennen.

Um die Ueberführungszahlen zu finden verfuhr ich auf folgende Weise. Erst wurde das Gefäss *A* mit einem Theile der zur Untersuchung bereiteten Lösung gefüllt, das Rohr *B* eingesetzt und mit dem Propfen *C* geschlossen. Dann wurde bei geschlossenem Propfen *C* das Rohr *B* herausgenommen und der Jodgehalt der in *A* befindlichen Lösung nach der schon oben erwähnten Methode von Vollrath bestimmt, woraus sich auch die Stärke der Lösung ergab, da der Inhalt der Flasche *A* bekannt war und eine Correction wegen Abnahme der Cadmiumelectrode für jeden Versuch leicht zu berechnen war. Dann wurde der Apparat von Neuem zusammengestellt, nochmals mit der Lösung gefüllt und in einen Stromkreis gebracht, in welchem sich noch eine Tangentenboussole und zwei Silbervoltmeter befanden. Der Strom wurde in der Richtung von *A* nach *D* durchgeleitet bis in jedem Voltmeter etwa 4 Decigramme Silber ausgeschieden waren. Die Voltmeter differirten nie um mehr als 2 Mgr., gewöhnlich betrug die Differenz nur einen Bruchtheil eines Milligrammes. Nach beendigter Electrolyse wurde der Stöpsel *C* behutsam niedergelassen und der Jodgehalt in der Flasche *A* bestimmt. Die Differenz der zwei Bestimmungen des Jodgehalts vor der Electrolyse und nach derselben ergab die volle Ueberführung des Jod, ausgedrückt in der Anzahl von Molekeln. Diese Ueberführung, dividirt durch den gleichfalls in der Anzahl von Molekeln ausgedrückten Niederschlag des Silbers im Voltmeter gab dann die Ueberführungszahl des Jods zur Anode auf eine Molekel reducirten Silbers. Man wird aus dem Angeführten ersehen, dass die von mir gefundenen Ueberführungszahlen mit denen Hittorf's dem Begriffe nach nicht identisch sind, denn Hittorf bezieht seine Zahlen auf ein constantes Gewicht von Wasser, nach mir aber beziehen sich dieselben auf ein constantes Volumen der Lösung. Für schwache Lösungen führen beide Ausdrucksweisen zu denselben Zahlen, für starke aber müssen die Zahlen nicht unwesentlich differiren. Ferner muss noch erwähnt werden, dass Hittorf die Stärke der Lösung als Verhältniss des

Gewichtes des Salzes zu dem des Wassers ausdrückt, nach mir aber die Stärke der Lösung als Anzahl von Molekeln, oder, was auf dasselbe hinausläuft, als Gewicht des Salzes in einem Liter Lösung ausgedrückt wird. Da Hittorf in der Regel das specifische Gewicht der Lösung mittheilt, so können zur Vergleichung unserer Lösungen mit einander die Umrechnungen leicht ausgeführt werden; dasselbe gilt aber nicht von den Ueberführungszahlen.

Die Ueberführungszahlen für Jodeadmiumlösungen sind in der 19. Tabelle zusammengestellt, in welcher p_1 die Stärke der Lösung, v die des Alcohols bedeutet, n_1 endlich die Ueberführungszahl bedeuten.

Tabelle № 19.

№	p_1	v	n_1	p	n	Mittel n	v
1	0,9712	0	1,130	1	1,135		
2	0,9734	0	1,129	»	1,133		
3	0,9946	0	1,136	»	1,137	1,135	0
4	0,9860	6,0	1,120	»	1,121		
5	0,9935	6,0	1,126	»	1,126	1,124	6,0
6	0,9752	15,2	1,074	»	1,077		
7	0,9852	15,2	1,070	»	1,072	1,074	15,2
8	0,9855	23,3	1,077	»	1,079		
9	0,9850	23,3	1,072	»	1,074	1,076	23,3
10	0,9748	34,5	1,116	»	1,118		
11	0,9796	34,5	1,096	»	1,096		
12	0,9796	34,5	1,104	»	1,104		
13	0,9958	34,5	1,097	»	1,097		
14	0,9984	34,5	1,089	»	1,089	1,102	34,5
15	1,0053	43,7	1,155	»	1,155	1,155	43,7
16	0,9927	56,2	1,256	»	1,256		
17	0,9941	56,2	1,259	»	1,259	1,258	56,2
18	0,9920	85,1	1,460	»	1,460		
19	0,9990	85,1	1,469	»	1,469		
20	1,0060	85,1	1,471	»	1,471	1,467	85,1
21	0,9650	93,6	1,533	»	1,535		
22	0,9996	93,6	1,536	»	1,536	1,536	93,6
23	0,5096	0	1,045	$\frac{1}{2}$	1,042		
24	0,5096	0	1,048	»	1,046	1,044	0
25	0,5172	6,0	1,024	»	1,017		
26	0,5172	6,0	1,023	»	1,016	1,016	6,0
27	0,4963	15,2	1,023	»	1,025		
28	0,4900	15,2	1,020	»	1,023		
29	0,4900	15,2	1,030	»	1,033	1,027	15,2
30	0,5029	23,3	1,036	»	1,036		

Nr	p_1	v	n_1	p	n	Mittel n	v
31	0,5029	23,3	1,038	$\frac{1}{2}$	1,037		
32	0,5242	23,3	1,038	»	1,032	1,037	23,3
33	0,5014	43,7	1,118	»	1,118		
34	0,5027	43,7	1,118	»	1,118	1,188	43,7
35	0,5103	65,0	1,286	»	1,285	1,285	65,0
36	0,4941	75,4	1,343	»	1,343	1,343	75,4
37	0,5097	93,6	1,508	»	1,507		
38	0,4998	93,6	1,496	»	1,496	1,502	93,6
39	0,2505	0	0,929	$\frac{1}{4}$	0,929		
40	0,2505	0	0,924	»	0,924	0,926	0
41	0,2498	6,0	0,914	»	0,914		
42	0,2506	6,0	0,915	»	0,915	0,914	6,0
43	0,2510	15,2	0,924	»	0,924	0,924	15,2
44	0,2502	23,3	0,948	»	0,948		
45	0,2502	23,3	0,943	»	0,943	0,946	23,3
46	0,2490	43,7	1,047	»	1,047	1,047	43,7
47	0,2508	56,2	1,131	»	1,131	1,131	56,2
48	0,2470	75,4	1,298	»	1,299	1,299	75,4
49	0,2605	93,5	1,453	»	1,452		
50	0,2499	93,6	1,450	»	1,450	1,451	93,6
51	0,1322	0	0,812	$\frac{1}{8}$	0,805		
52	0,1262	0	0,802	»	0,811	0,808	0
53	0,1253	6,0	0,819	»	0,819	0,819	6,0
54	0,1256	15,2	0,858	»	0,858	0,858	15,2
55	0,1247	23,3	0,900	»	0,900	0,900	23,3
56	0,1257	43,7	1,001	»	1,001	1,001	43,7
57	0,1235	75,4	1,256	»	1,256	1,256	75,4
58	0,1250	93,6	1,444	»	1,444	1,444	93,6

Um die Resultate der Versuche über die Wanderung der Ionen übersichtlicher zu machen, habe ich die Ueberführungszahlen auf Lösungen von genau gleicher Anzahl der Molekeln umgerechnet, indem ich angenommen habe, dass die Ueberführungszahlen sich den Stärken der Lösungen proportional ändern. Die auf solche Weise erhaltenen Zahlen für Lösungen von $1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{4} - \frac{1}{8}$ Molekel im Liter sind in der Tabelle 19 unter n angeführt. Wie man aus einer Vergleichung der Spalten n und n_1 sieht, sind die hierdurch eingeführten Correctionen sehr gering und beeinflussen nur die letzte Decimalstelle um wenige Einheiten.

Die auf runde Anzahl von Molekeln reducirten Ueberführungszahlen habe ich dann graphisch dargestellt und aus der Zeichnung die Ueberführungszahlen für Alcohol von 5 zu 5 Procent entnommen, die in folgender Tabelle 20 zusammengestellt sind.

Tabelle № 20.

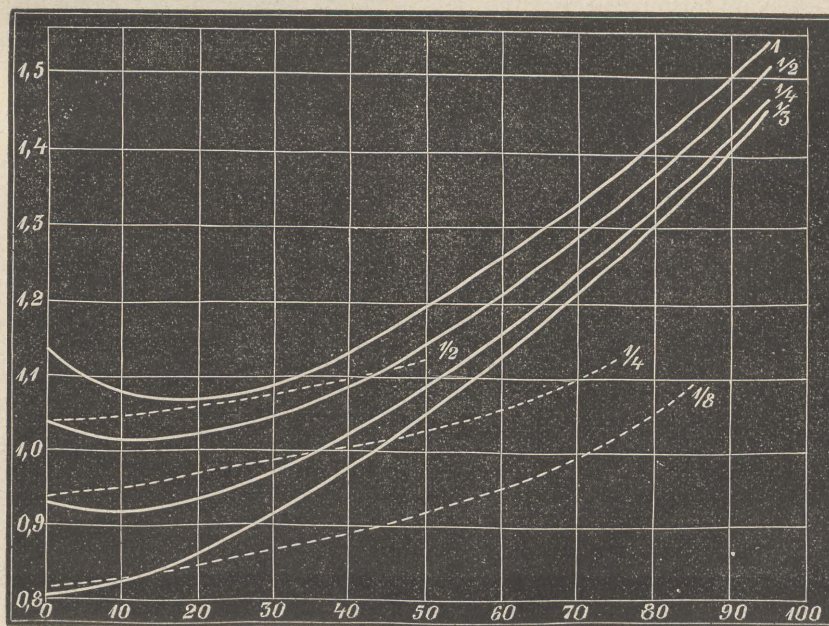
v	1 Molekel.	$\frac{1}{2}$ Molekel.	$\frac{1}{4}$ Molekel.	$\frac{1}{8}$ Molekel.
0	1,135	1,044	0,929	0,808
5	1,110	1,021	0,914	0,818
10	1,089	1,017	0,915	0,831
15	1,073	1,022	0,922	0,851
20	1,072	1,032	0,934	0,876
25	1,077	1,044	0,952	0,899
30	1,088	1,057	0,974	0,928
35	1,108	1,070	1,000	0,959
40	1,130	1,088	1,028	0,989
45	1,160	1,120	1,058	1,019
50	1,193	1,159	1,089	1,052
55	1,226	1,192	1,121	1,088
60	1,262	1,229	1,160	1,127
65	1,300	1,265	1,198	1,170
70	1,338	1,305	1,239	1,212
75	1,378	1,344	1,282	1,262
80	1,417	1,384	1,329	1,306
85	1,460	1,427	1,375	1,357
90	1,502	1,471	1,421	1,404
95	1,549	1,515	1,470	1,458

Die Zeichnung, welcher ich die Zahlen der Tabelle 20 entnommen habe, ist in

Fig. 7 mitgetheilt. Wie früher ist die Stärke des Alcohols als Abscisse angenommen worden, als Ordinaten wurden die Ueberführungszahlen genommen. Die neben den Curven stehenden Zahlen bedeuten die Stärke der Lösungen¹⁾. Von den punktierten Linien wird weiter unten die Rede sein.

Die Curven dieser Zeichnung zeigen ein sehr merkwürdiges Gesetz für die Ueberführungszahlen des Jodes

Fig. 7.



1) In der Zeichnung ist statt $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{8}$ zu lesen.

in ihrer Abhängigkeit vom Alcoholgehalte der Lösungen. Aus den drei ersten Curven sieht man, dass in schwach alcoholischen Lösungen die Ueberführungszahlen kleiner sind als in wässrigen Lösungen und in solchen von stärkerem Alcoholgehalte. Und zwar tritt ein solches Minimum um so schärfer hervor und rückt um so weiter zum stärkeren Alcohol, je concentrirter die Lösung ist. Am deutlichsten sieht man das Minimum in der Lösung von 1 Molekel, wo es in Alcohol von 20 Procent auftritt. Für die 2te Lösung von $\frac{1}{2}$ Molekel ist das Minimum weniger hervortretend und erscheint bei einem Alcoholgehalte von circa 12 Procent. Auch die dritte Lösung von $\frac{1}{4}$ Molekel zeigt noch immer das Minimum, aber nun schon bei einer Stärke des Alcohols von etwa 8 Procent; die schwächste Lösung von $\frac{1}{8}$ Molekel zeigt schon kein Minimum mehr. Es folgt demnach aus diesen Betrachtungen, dass:

5. *In alcoholischen Lösungen von Jodcadmium mit zunehmendem Alcoholgehalte die Ueberführungszahlen anfangs abnehmen um später zu wachsen,*
ferner

6. *Dass eine Abnahme der Ueberführungszahlen um so entschiedener hervortritt, je reicher die Jodcadmiumlösung an Salz ist,*
und endlich

7. *Dass das Minimum der Ueberführungszahl des Jods aus einer Jodcadmiumlösung bei um so stärkerem Alcoholgehalte eintritt, je stärker die Lösung ist.*

Eine Deutung dieser Erscheinung bin ich nicht im Stande zu geben, dass sie nicht fehlerhaften Beobachtungen zuzuschreiben ist, dafür spricht schon die Gesetzmässigkeit der Erscheinung selbst.

Eine fernere Eigenthümlichkeit der Curven besteht darin, dass sie, in schwach alcoholischen Lösungen sehr weit auseinander stehend, mit zunehmendem Alcoholgehalte einander rasch nähern, so dass:

8. *Der Einfluss der Stärke einer Jodcadmiumlösung auf die Ueberführungszahl des Jods zur Anode um so geringer wird, je stärker der zur Lösung des Salzes verwendete Alcohol derselben ist.*

Es lassen sich zwei Gründe denken, welche eine Zunahme der Ueberführungszahlen des Jods mit zunehmendem Alcoholgehalte der Lösungen bedingen. Einmal kann diese Zunahme daher rühren, dass Jodcadmium, in absolutem, wasserfreiem Alcohol gelöst, eine sehr grosse Ueberführungszahl für das Jod zur Anode giebt, oder, nach Hittorf's Auffassung, dass in einer solchen Lösung sehr viele Complexmolekeln von Jodcadmium vorhanden sind, die nach dem oben vorausgeschickten Schema electrolysirt werden. Dann aber könnte die Zunahme der Ueberführungszahl auch dadurch erklärt werden, dass in starkem Alcohol wenig Wasser enthalten ist, und die Lösung daher als eine concentrirte wässrige betrachtet werden kann. Denn sowohl nach Hittorf's, wie auch nach meinen Untersuchungen, wachsen die Ueberführungszahlen in wässrigen Lösungen des Jodcadmiums mit der Stärke der Concentration. Ob der letzte Grund genügt den Zuwachs der Ueber-

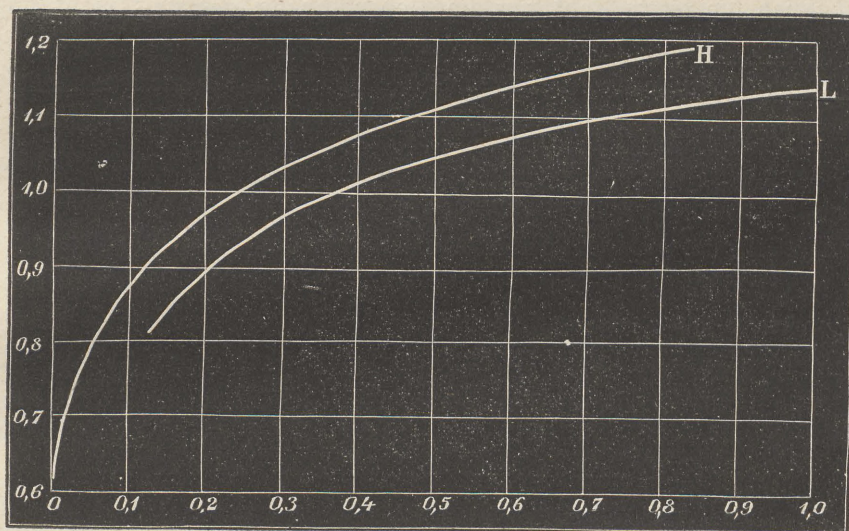
führungszahlen, wie ihn die vorliegenden Versuche zeigen, zu erklären, und ob man ausserdem noch genöthigt ist, den ersteren zur Hülfe zu ziehen, kann aus den besprochenen Versuchen entschieden werden. Es ist zu diesem Zwecke erforderlich die gesetzmässige Beziehung zwischen Ueberführungszahl und Concentration der Lösung zu finden. Die vier Messungen an wässrigen Lösungen von $1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$ Molekel Jodcadmium auf einen Liter Lösung erlauben die in Zeichnung 8 unter *L* angegebene Curve für diese Gesetzmässigkeit zu construiren, in welcher die Abscissen der Stärke der Lösung entsprechen, die Ordinate die Ueberführungszahlen ausdrücken. Die in der Zeichnung 8 mit *L* bezeichnete Curve drückt demnach die einer jeden Concentration einer Lösung von Jodcadmium in Wasser in der Stärke von $\frac{1}{8}$ bis 1 Molekel entsprechende Ueberführungszahl des Jods zur Anode aus.

Bestimmt man ferner aus der Stärke des Alcoholgehaltes die in demselben enthaltene Wassermenge und berechnet man die Stärke der wässrigen Lösung von Jodcadmium unter der Voraussetzung, dass das Salz nur vom Wasser gelöst sei, so kann man aus der Curve *L* in Zeichnung 8 die entsprechenden Ueberführungszahlen finden. Es hat kein Interesse diese Zahlen mitzutheilen, und man kann sich mit einer graphischen Darstellung derselben begnügen, die ich in Fig 7 in Form punctirter Linien gegeben habe. Dem durch diese Linien dargestellten Gesetze müssten die Ueberführungszahlen folgen, wenn sie nur durch das Wasser des Lösungsmittels bedingt würden und nicht auch vom Alcoholgehalte abhingen. Die punctirten Curven zeigen aber einen ganz andern Verlauf als er wirklich beobachtet wurde. Es folgt demnach aus diesen Betrachtungen:

9. Dass die Zunahme der Ueberführungszahlen des Jods in alcoholischen Lösungen von Jodcadmium nicht nur dadurch bedingt wird, dass in alcoholischen Lösungen weniger Wasser enthalten ist, sondern dass auch der Alcohol selbst von directem Einflusse auf die Ueberführungszahl ist.

In Fig. 8 habe ich ausser der Curve *L* noch eine zweite *H* construirt, welche die

Fig. 8.



Ueberführungszahlen nach Hittorf's Beobachtungen ausdrückt. Wie man sieht, fallen die beiden Curven *H* und *L* nicht zusammen, zeigen aber doch einen ganz ähnlichen Verlauf. Den Grund, warum Hittorf's Resultate mit den meinigen nicht übereinstimmen, habe ich schon oben besprochen.

18. Ausser für das Jodcadmium habe ich die Ueberführungszahlen noch für einige andere Salze untersucht und wählte zuerst Lösungen von Jodkalium, deren Ueberführungszahlen schon von Hittorf¹⁾ bestimmt sind. Für wässrige Lösungen verschiedener Stärke fand er folgende Ueberführungszahlen des Jods zur Anode:

Stärke 1,004 Molekeln, Ueberführung	0,512
0,703	0,511
0,353	0,511
0,017	0,492

Ogleich die letzte Zahl für die Ueberführung des Jods nicht unbeträchtlich kleiner ist, als die drei vorhergehenden, so wird man doch annehmen können, dass die Ueberführungszahl von der Stärke der Lösung unabhängig ist. Ich glaube nämlich, dass die letzte Zahl einer fehlerhaften Beobachtung zugeschrieben werden kann, denn für das Bromsalz des Kaliums in schwächster Lösung fand Hittorf in zwei Versuchen die Zahlen 0,493 und 0,534, also noch viel grössere Differenzen als in der oben angeführten Reihe. Ferner hat Hittorf constatirt, dass für Chlorkalium die Grösse der Ueberführungszahl von der Stärke der Lösung unabhängig ist. Man ist berechtigt für Jodkalium dieselbe Unabhängigkeit anzunehmen. Ausserdem lässt sich erwarten, dass die Ueberführungszahl des Jodes in Jodkaliumlösung von der Stärke des Alcohols unabhängig ist, denn wir wissen, dass Jodkalium in absolutem Alcohol unlöslich ist, in wässrigem aber sich in Mengen löst, welche dem Wassergehalte des Alcohols proportional sind, dass also der Alcohol gegen dieses Salz sich ganz indifferent erweist.

Um diese Erwartung zu prüfen habe ich die Jodüberführung in Lösungen von Jodkalium gemessen und habe dabei denselben Apparat Fig. 6 angewandt, der auch für die Untersuchungen des Jodcadmiums gedient hatte, wobei es sich jedoch als nothwendig hinstellte, den Apparat etwas zu modificiren. Wendet man nämlich bei der Electrolyse eine Kathode von Cadmium an, oder auch, wie ich es gethan, eine kleine von Quecksilber, so entwickelt sich an ihr eine reiche Menge von Wasserstoff, indem sich zugleich im Kathodengefäss eine entsprechende Menge Aetzkali bildet, wodurch die Reinheit der Versuche getrübt wird. Bei Anwendung schwächerer Ströme und einer grösseren Menge von Quecksilber als Kathode gelang es die Wasserstoffentwicklung ganz zu unterdrücken; bei der Electrolyse bildete sich also in diesem Falle metallisches Kalium, welches sich mit Quecksilber zu Amalgam vereinigte und während der Wirkung des Stromes keine merkliche

1) Hittorf. Pogg. Annal. XCVIII. 29.

Wasserzersetzung hervorbrachte. Nach dieser Erfahrung modificirte ich den Apparat dergestalt, dass ich an das Rohr *D* eine beträchtliche Menge Quecksilber brachte, in welches ein bis auf die äusserste Spitze in ein Glasrohr geschmolzener Platindraht reichte. Nach der Electrolyse zeigte das Gefäss *A* nicht die geringste Spur alcalischer Reaction und auch in den anderen Gefässen war eine solche kaum merklich.

Vom Jodkalium habe ich nur zwei Proben auf die Ueberführung des Jod untersucht. Beide Proben waren von der Stärke $\frac{1}{4}$ Molekel, die erste bestand aus einer wässrigen Lösung des Salzes, die zweite aus einer solchen in Alcohol von 75,5 Procent Stärke. Hierbei fand ich folgende Ueberführungszahlen:

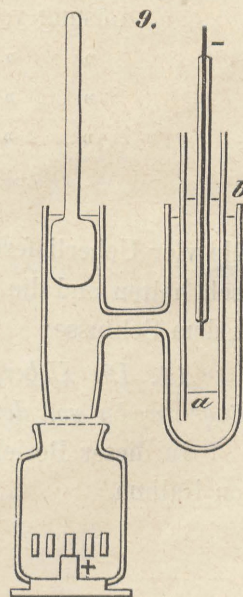
für die wässrige Lösung	0,520
für die alcoholische Lösung	0,514

Diese zwei Zahlen weichen von einander so wenig ab, dass man berechtigt ist sie für identisch zu halten, wodurch man zu dem Schlusse gelangt, dass:

10. Die Ueberführungszahlen des Jods in Lösungen von Jodkalium weder von der Stärke der Lösung noch von der des Alcohols abhängen.

19. Es war interessant auch die Ueberführung der Chromsäure bei der Electrolyse des chromsauren Kalis (gelbes Salz) zu untersuchen, da sich auch gegen dieses Salz der Alcohol indifferent verhält. Um die Chromsäurewanderung zu messen, musste jedoch der in Zeichnung 6 dargestellte Apparat wiederum in etwas modificirt werden, so dass er die in Fig. 9 dargestellte Form annahm. Die Anode bestand aus einem zur flachen Spirale gewundenen Magnesiumbande, wie solche zu den Magnesiumlampen benutzt werden, und welches wegen der leichten Löslichkeit des chromsauren Salzes der Magnesia gewählt wurde. Die an der Anode auftretende Chromsäure verband sich mit dem Metalle zu chromsaurem Salze, und nur im Anfange des Versuches zeigte sich eine ganz schwache Blasenbildung, die wohl dadurch erklärt wird, dass in dem Metalle der Anode sich ein wenig Oxyd befand; die Blasenbildung hörte jedoch bald auf und in der Lösung war keine Spur einer Trübung zu bemerken. In das Kathodengefäss tauchte eine breite beiderseits offene Glasröhre, in welche eine Lösung von doppelt kohlensaurem Kali über die unten sich befindende Lösung von gelbem chromsaurem Salze gebracht wurde. Um die Lösungen gesondert zu halten verfuhr ich auf folgende Weise. In das Rohr wurde die nöthige Menge des kohlensauren Salzes gebracht, dann das obere Ende des Rohres geschlossen und dasselbe mit dem unten offenen Ende in das Kathodengefäss in die Lösung des chromsauren Salzes gestellt. Beim

Fig. 9.



Oeffnen des oberen Endes der Röhre trieb das chromsaure Salz das kohlensaure in die Höhe, so dass schliesslich das chromsaure bei *a*, das kohlensaure bei *b* stand. Selbstverständlich muss die Lösung des kohlensauren Salzes spezifisch leichter sein, als die des chromsauren. Als Kathode diente ein bis auf die Spitze in ein Glasröhrchen geschmolzener Platindraht, der nicht bis zum chromsauren Salze hinabreichte. Die Lösung kohlensauren Kalis ist in Bezug auf die Lösung des chromsauren Salzes als Kathode zu betrachten. Das sich an der Grenzfläche der Lösungen aus dem chromsauren Kali entwickelnde Metall verbindet sich mit der aus dem kohlensauren Salze frei werdenden Kohlensäure zu neutralem kohlensauren Salz, die Chromsäure geht zur Anode. In der Kathode von doppelt kohlensaurem Kali tritt das Metall am Platindraht auf, zersetzt das Wasser, oxydirt und verbindet sich mit dem zweiten Aequivalent Kohlensäure zu neutralem Salze. Wasserstoff entwickelt sich in reicher Menge, doch nur innerhalb des Rohres, und stört daher den Versuch nicht.

Um die Ueberführungszahl der Chromsäure zu bestimmen, wurde die Menge Chromsäure im Anodengefässe vor und nach der Electrolyse gemessen, zugleich mit dem Gewicht des in zwei Silbervoltametern reducirten Silbers. Zur Bestimmung des Gehaltes von Chromsäure wurde salpetersaurer Baryt angewandt; der sich bildende Niederschlag von chromsaurem Baryt wurde stark gewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum verbrannt.

Es wurden die Ueberführungszahlen für Lösungen von zwei verschiedenen Concentrationsgraden untersucht, von jedem eine Lösung in Wasser, die andere in Spiritus von 26,3 Procent Stärke.

Die Versuche ergaben folgende Ueberführungszahlen für die Chromsäure:

Lösung von $\frac{1}{2}$ Molekel in Wasser	Ueberführung 0,51
» » $\frac{1}{2}$ » » Spiritus von 26,3%	» 0,46
» » $\frac{1}{4}$ » » Wasser	» 0,47
» » $\frac{1}{4}$ » » Spiritus von 26,3%	» 0,49
	Im Mittel 0,48

Alle vier Ueberlieferungszahlen weichen von einander so wenig ab, dass man sie für identisch halten und die Differenzen Beobachtungsfehlern zuschreiben kann. Ich gelange daher zu dem Schlusse:

11. Die Ueberführungszahlen für Chromsäure in Lösungen von chromsaurem Kali hängen weder von der Stärke der Lösung noch von der des Alcohols ab.

In dieser Beziehung zeigt also das chromsaure Salz dasselbe Verhalten wie das Jodat von Kalium.

III. Diffusionsversuche.

20. Für die Lehre vom galvanischen Widerstande der Lösungen ist es von dem grössten Interesse Beziehungen zwischen ihm und anderen Eigenschaften der Electrolyte aufzudecken. Da wir es bei der Electrolyse mit einer Bewegung der Ionen in der Lösung zu thun haben, so werden wir uns in erster Linie nach solchen Erscheinungen umzusehen haben, welche durch eine ähnliche Bewegung der Ionen bedingt werden. Hierher gehören die mechanischen Widerstände, welche die Ionen bei ihrer Bewegung in der Lösung zu überwinden haben, also die Reibungswiderstände derselben. Dass ein Zusammenhang zwischen mechanischem und galvanischem Widerstande bestehen müsse, und auch in der That besteht, ist bereits vor 25 Jahren von G. Wiedemann ausgesprochen worden. In einer von den hierauf bezüglichen Arbeiten¹⁾ macht er darauf aufmerksam, dass man, um diesen Zusammenhang nachzuweisen, weder die Reibung der Flüssigkeiten, welche sie z. B. beim Durchströmen durch eine poröse Thonwand zu überwinden haben, mit dem galvanischen Widerstande vergleichen dürfe, noch den Widerstand der inneren Reibung eines Theilchens der Flüssigkeit gegen die übrigen benachbarten, durch welche die Viscosität der Flüssigkeit bedingt wird, sondern diejenige Reibung, welche zwischen den sich bewegenden Molekeln und der Lösung besteht und die ich im Folgenden als moleculare Reibung bezeichnen will. Nur weil die Gesetze der letzteren vollkommen unbekannt sind, wählt G. Wiedemann zum Vergleiche die innere Reibung, indem er dieselbe der moleculären am nächsten analog hält; daher haben die auf die Frage dieses Zusammenhanges bezüglichen Untersuchungen Wiedemann zum Vergleiche der Zähflüssigkeit mit dem galvanischen Widerstande geführt, und beide Erscheinungen haben sich in vielen Fällen als analog erwiesen.

Längere Zeit wurde die Frage nach diesem Zusammenhange nicht weiter verfolgt, und erst in neuerer Zeit wurde sie, veranlasst durch Kohlrausch's schöne Widerstandsmessungen, von Grotrian²⁾ wiederum aufgenommen. Durch eine Reihe von Versuchen an Salzlösungen zeigte er, dass die Zähflüssigkeit einer Lösung und der galvanische Widerstand derselben sowohl mit der Temperatur als auch mit dem Salzgehalte der Lösung in nahezu gleichem Verhältnisse sich ändern. Dochkennt auch Grotrian nicht, dass der Widerstand, den die Ionen zu überwinden haben, nicht identisch ist mit dem inneren Reibungswiderstände der Flüssigkeiten, dass demnach zwischen den Resultaten seiner und Kohlrausch's Versuche eben nur eine Analogie zu erwarten sei.

Einen weiteren Fortschritt in dieser Frage bietet die bedeutende Arbeit von F. Kohl-

1) G. Wiedemann. 1858 Pg. Ann. B. CIV, pg. 169.

2) Grotrian. 1875. Pog. Ann. CLVII 150 und 237. 1877 Pog. Ann. CLX, 238.

rausch¹⁾, in welcher der Satz von der unabhängigen Wanderung der Ionen bewiesen wird, d. h. der Satz, dass der electrische Widerstand einer Lösung lediglich von den sich bildenden Ionen und den Geschwindigkeiten, mit welchen sie die Electrolyten durchströmen bedingt wird, und nicht etwa durch die in der Lösung befindlichen Salze. Unabhängig von Kohlrausch bin auch ich etwas später zu derselben Schlussfolgerung gelangt²⁾.

In allen besprochenen Untersuchungen ist zum Vergleich mit dem galvanischen Widerstande stets der innere Reibungswiderstand der Lösungen hinzugezogen worden, weil keine Messungen für den molecularen zur Verfügung standen. Wohl giebt es auch einige wenige Messungen des äusseren Reibungswiderstandes zwischen Flüssigkeit und Gefässwand, wie z. B. die Arbeit von Helmholtz und Pietrowsky³⁾, doch eignen sich solche kaum zu einem Vergleiche mit dem galvanischen Widerstande, nicht nur weil sie zu wenig genau sind, sondern weil man kaum berechtigt sein kann zu erwarten, dass eine Gesetzmässigkeit, welche für die Gleitung der Flüssigkeit an Gefässwänden sich finden sollte, auch auf den reciproken Werth der molecularen Reibung sich ausdehnen lassen sollte.

Von einer Art von Erscheinungen lässt sich jedoch erwarten, dass sie mit der molecularen Reibung in der innigsten Beziehung stehen müsste, da sie gleichfalls durch moleculare Bewegung der Salztheilchen in der Lösung bedingt wird. Es ist dies die Erscheinung der Diffusion eines Salzes in das Lösungsmittel. Eine Beziehung zwischen diesen zwei Erscheinungen lässt sich nun auch in der That constatiren. So ist, wie Long darauf aufmerksam macht, der Einfluss der Temperatur und der Concentration einer Lösung derselbe sowohl auf die Diffusionsgeschwindigkeit als auch auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeit. Wenn man in der Lösung eines Salzes, z. B. K_2J_2 , die Molekeln K und J fest an einander geheftet denkt, so müsste man erwarten, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in Beziehung stehe zur Geschwindigkeit, mit welcher sich das Salz in der Lösung bewegt, und es liesse sich wiederum keine strenge Beziehung zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und galvanischem Leitungsvermögen erwarten. Nun aber hat Long gezeigt⁴⁾, dass die Diffusionsgeschwindigkeit eines Salzes proportional ist der Summe der Geschwindigkeiten, mit welchen die Bestandtheile des Salzes sich bei der Electrolyse bewegen. Demnach scheint es, dass die von Kohlrausch nachgewiesene unabhängige Beweglichkeit der Ionen für eine Lösung in gleichem Maasse gültig ist, ob durch dieselbe ein Strom hindurchfliesst oder nicht. Es würde hieraus folgen, dass der Strom die Geschwindigkeit beider Ionen in gleichem Maasse beeinflusst, oder aber gar keinen Einfluss auf diese Geschwindigkeiten ausübt und nur ihre Richtung ändert, indem er die Ionen veranlasst, vorwiegend nach entgegengesetzten und dem Strome parallelen Richtungen sich zu bewegen. Diese Auffassung würde in Uebereinstimmung sein mit der Ansicht über die Constitution von Lösungen,

1) F. Kohlrausch 1879. Wiedm. Ann. VI, 1 und 145.

2) R. Lenz 1876. Bulletin de l'Académie de sciences de St.-Petersbourg. X, 299.

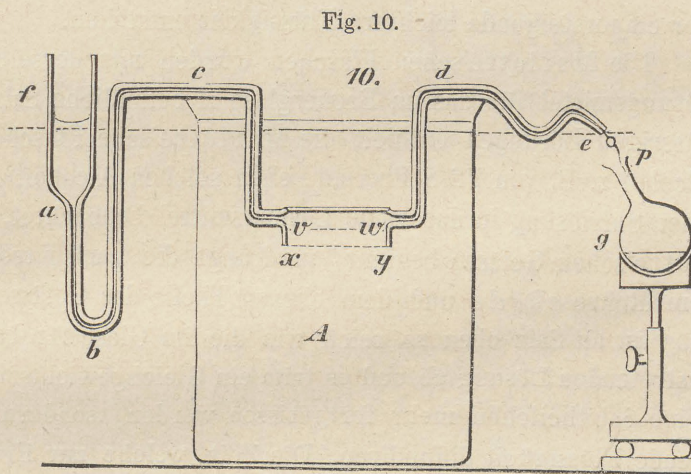
3) Helmholtz und Pietrowsky 1860. Wiener Sitzungsberichte Bd. 40, pg. 607.

4) Long 1880. Wiedem. Ann. IX, pg. 638.

welche Clausius¹⁾, veranlasst durch das Fehlen einer Schwelle für den Strom bei der Electrolyse, ausgesprochen hat.

21. Es war daher für mich von grossem Interesse festzustellen, ob die Diffusionsgeschwindigkeiten eines in Wasser und in Alcóhol von verschiedener Stärke gelösten Salzes in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die electrischen Leitungsfähigkeiten derselben Lösungen. Zu diesem Zwecke habe ich die Diffusionsgeschwindigkeiten von Jodkalium, chromsaurem Kali, Jodnatrium und Jodcadmium in Wasser und in Alcohol von verschiedener Stärke bestimmt. Ich benutzte zu diesen Versuchen die von O. Meyer vorgeschlagene, von Long beschriebene und zuerst in Anwendung gebrachte Methode, wobei indessen genóthigt war die Dimensionen des von Long benutzten Apparates zu ändern. Der Apparat, den ich zu den Diffusionsversuchen angewendet habe, ist in nebenstehender Figur № 10 abgebildet.

Er besteht aus dem Becherglase *A* mit zwei sich gegenüber stehenden Ausflusssnasen und fasst circa 500 Ccm. Flüssigkeit. In das Glas taucht das mehrfach gekrümmte Rohr *f a b c d e* und stützt sich dabei auf die Ausflusssnasen, in welchen es mit Klebwachs leicht befestigt wird. An dieses Rohr ist unter rechtem Winkel ein zweites breites



und kurzes Rohrstück *x y* angeschmolzen, welches oben zugeblasen, unten offen ist und so ein flaches, mit dem Boden nach oben gekehrtes Cylindergefäss bildet, dessen unterer Rand eben geschliffen ist. Bei *f* trägt das Rohr eine Erweiterung, bei *e* hingegen ist das Rohrende verjüngt und in die Oeffnung ein dünner doppelt zusammen gewundener, sich zu einer Oese erweiternder, Platindraht gesteckt, der durch seine Federkraft in der Oeffnung festhält und dessen zweites Ende nach unten gebogen ist. Durch Anwendung dieses kleinen Drahtes ist es mir gelungen, das capillare Zurückziehen der aus *e* tropfenden Flüssigkeit vollständig zu beseitigen und das Abfliessen derselben mit solcher Regelmässigkeit zu erhalten, wie ich es ohne Anwendung des Drahtes niemals beobachten konnte.

Um einen Diffusionsversuch anzustellen, wird das Gefäss *A* mit derjenigen Lösung gefüllt, aus welcher das Salz diffundiren soll. Zu Anfang des Versuches wird das Niveau der Lösung etwas höher gestellt als die Ausflussöffnung *e* und darauf durch Saugen bei *f*

1) Clausius 1857. Pogg. Ann. CI, pg. 350.

und e das ganze Rohr mit der Lösung gefüllt, wobei besondere Vorsicht angewendet wird, dass weder im Rohre noch im Diffusionsgefässe xy Luftbläschen restiren. Die [Lösung] fliesst nun bei e so lange aus, bis durch Senkung des Niveaus in A der Ueberdruck aufhört. Alsdann wird der Apparat so unter das Ausflussrohr einer Mariotte'schen Flasche gestellt, dass die aus demselben ausfliessende Flüssigkeit in die Erweiterung f tropft. Nach wenigen Tropfen schon beginnt wiederum ein Abfliessen der Lösung aus e . Selbstverständlich müssen die Dimensionen des Rohres $abcde$ und die Ausflussgeschwindigkeit aus der Mariotte'schen Flasche so gewählt sein, dass die zufließende Flüssigkeit auch wirklich aus der Ausflussröhre strömen kann und nicht etwa gezwungen ist sich einen Ausgang durch die Oeffnung xy zu wählen. Ob letzteres in der That eintritt, davon kann man sich leicht durch die Schlieren überzeugen, die am Rande bei xy bemerkbar werden und durch die hier emporsteigende leichtere Flüssigkeit entstehen.

Die Mariotte'schen Flaschen wurden mit derselben Flüssigkeit gefüllt, welche als Lösungsmittel für das im Becherglase A befindliche Salz gedient hatte; bei Versuchen mit wässrigen Lösungen enthielt die Mariotte'sche Flasche reines Wasser, bei Lösungen in Alcohol z. B. von 72,8 Procent, eben solchen Alcohol. Es wurden also die Diffusionen aus einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel beobachtet. Sobald der Zustrom aus dem Mariotte'schen Gefässe beginnt, verdrängt die nach f tropfende Flüssigkeit die Lösung aus dem Rohre $abcde$ und dem oberen Theile des Gefässes xy , und die aus e tropfende Lösung ist an Salz eben so reich wie die im Glase A ; bald aber nimmt der Salzgehalt der austretenden Lösung ab und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem mechanisch keine Salztheilchen mehr fortgerissen werden, sondern nur solche, welche in die zuströmende Flüssigkeit diffundiren. Die Zeit, welche zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes erforderlich ist, erweist sich für Lösungen verschiedener Stärke und verschiedener Diffusionsgeschwindigkeiten verschieden, beträgt jedoch selten weniger als zwei Tage. Ist der Gleichgewichtszustand eingetreten, dann entweichen aus e offenbar eben so viel Salztheilchen, wie viele durch den Querschnitt vw in die zuströmende Flüssigkeit im Diffusionsgefässe eintreten. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird dann gemessen durch den Salzgehalt der in der Zeiteinheit, etwa 1 Stunde, aus e ausgetretenen Flüssigkeit.

Die aus e austropfende Lösung wurde in einem Kolbenfläschchen g aufgefangen, wobei die Zeit an einem guten Chronometer abgelesen wurde. Die Salzmenge in g wurde bestimmt: für das chromsaure Salz durch Fällung mit Bariumchlorid, für die Jodverbindungen durch Titrirung nach Vollrath's Methode. Als Titrirflüssigkeit diente eine $\frac{1}{50}$ Normallösung $AgNO_3$ oder $\frac{1}{100} Ag_2 2(NO_3)$. Die Diffusionsgeschwindigkeiten sind durchgängig ausgedrückt im Volumen Silberlösung, welches zur Fällung des Jods erforderlich war; die Messungen des chromsauren Kalis sind auf dasselbe Maass umgerechnet worden.

22. Durch vorläufige Versuche war festgestellt worden, dass eine Aenderung der Ausflussgeschwindigkeiten aus dem Mariotte'schen Rohre auf die Diffusionsgeschwindigkeit ohne bemerklichen Einfluss war, wenn die erstere in den Grenzen von 30 — 70 Ccm.

stündlich variierte, wie das auch schon von Long festgestellt worden ist. Vielleicht bleibt die Diffusionsgeschwindigkeit auch noch in weiteren Grenzen constant, doch bot die Untersuchung dieser Frage kein Interesse, da es durchaus keine Schwierigkeit hatte, die Ausflussgeschwindigkeit innerhalb dieser Grenzen zu regulieren. In der That schwanken bei den Versuchen alle Ausflussgeschwindigkeiten zwischen 36 und 41 Cmc. stündlich. Um zu zeigen wie ganz unmerklich der Einfluss ist, den die Ausflussgeschwindigkeit auf die Diffusion ausübt, will ich hier aus der Zahl der Voruntersuchungen nur eine Reihe anführen, die sich auf eine Lösung von $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{Cl}_2$ in Wasser bezieht und einen Zeitraum von beinahe 8 Tagen umfasst. Ich erhielt für diese Lösungen folgende Zahlen:

Tabelle № 21.

h	v	d	h	v	d
25,9	34,0	20,35	116,7	70,4	19,93
47,8	34,0	19,75	117,7	70,4	19,98
48,8	34,0	20,05	140,4	50,0	19,72
49,8	34,0	20,18	141,4	50,0	19,92
68,6	56,3	20,24	164,5	30,0	19,76
69,6	56,3	20,11	165,5	30,0	19,88
70,6	56,3	20,37	166,5	30,0	20,18
92,1	56,3	20,41	187,7	49,1	19,92
93,1	56,3	20,02	188,7	49,1	20,11
94,1	56,3	20,22	189,7	49,1	20,07

In dieser Tabelle bedeutet h die Zeit, welche seit Aufstellung der Apparate verflossen ist, ausgedrückt in Stunden, v die Ausflussgeschwindigkeit stündlich in Ccm., bestimmt aus einer Ausflusszeit von 1 bis 23 Stunden, d endlich die Diffusionsgeschwindigkeit in Volumen von $\frac{1}{100}$ Normallösung Ag_2NO_3 . Es wurde zwar d durch Titrirung mit Ammoniaklösung bestimmt, aber auf die erwähnte Silberlösung umgerechnet.

Vereinigt man die der Zeit nach dicht bei einander liegenden Beobachtungen zu Mittelwerthen, so erhält man folgende Zahlen:

h	v	d	h	v	d
25,9	34,0	20,35	117,2	70,4	19,96
48,8	34,0	19,99	140,9	50,0	19,82
69,6	56,3	20,24	165,5	30,0	19,94
93,1	56,3	20,22	188,7	49,1	20,03

Stellt man die Diffusionsgeschwindigkeiten nach steigender Ausflussgeschwindigkeit zusammen, indem man jedoch die erste Beobachtung fortlässt, weil bei ihr der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist, so erhält man folgende Tabelle:

$v =$	30	34	49,1	50,0	56,3	70,4	Mitte
$d =$	19,94	19,99	20,03	19,82	20,23	19,96	19,99

Die grösste Abweichung der einzelnen d vom Mittel beträgt 0,24, nicht mehr als die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen bei gleicher Geschwindigkeit, wie dies aus der ersten Tafel der vollständigen Reihe zu ersehen ist.

Aus der zweiten der angeführten Tafeln sieht man den Verlauf der Diffusionsgeschwindigkeiten d in ihrer Abhängigkeit von der Zeit h . 25,9 Stunden nach Aufstellung der Apparate ist der stationäre Zustand noch nicht ganz erreicht, nach 48,8 Stunden ist das aber schon geschehen, und die Diffusionsgeschwindigkeit bleibt auch nach 188,7 Stunden noch dieselbe. Der directe Versuch zeigt übrigens für d keine Constanz, sondern eine stetige kleine Abnahme, und erst nachdem an d zwei Correctionen angebracht worden, von denen weiter die Rede sein wird, werden die Werthe von d constant.

Die in obigen Tabellen angeführten Diffusionsgeschwindigkeiten von nahezu 20 Cmc. stündlich sind fast die grössten, welche ich zu beobachten Gelegenheit hatte, und nur einmal wurde eine noch grössere Diffusionsgeschwindigkeit gemessen, bis 25 Cmc. Von der andern Seite aber war zu erwarten, und hat sich auch in der That bestätigt, dass diese Geschwindigkeiten bis unter 1 Cmc. sinken würden. Daher war ich genöthigt meinen Apparat gegen den von Long benutzten in den Dimensionen derart zu ändern, dass die Diffusion beträchtlich grösser würde; denn wären die Dimensionen von Long's Apparat beibehalten worden, so hätte ich Diffusionen von $\frac{1}{100}$ Ccm. messen müssen. Eine verstärkte Diffusion hätte auf doppelte Weise erzielt werden können: einmal durch Verminderung der Höhe des Diffusionsgefässes xy , dann auch durch Erweiterung des Querschnitts desselben. Eine Verminderung der Höhe schien mir indessen nicht rathsam, da alsdann, bei der geringen Höhe, die geringsten Schwankungen in der Lage der Grenzschichte, in welcher der Vorgang der Diffusion stattfindet, und deren Schwankungen ganz zu vermeiden unmöglich ist, die Diffusionsgeschwindigkeit sehr beträchtlich sich ändern muss. Ich habe daher vorgezogen den Querschnitt des Diffusionsgefässes sehr beträchtlich zu vergrössern. Der von mir benutzte Apparat hatte folgende Dimensionen, denen die des Long'schen Apparates, in Klammern, nebenbei gestellt sind. Das Rohr $abcde$ hatte einen inneren Durchmesser von etwa $2\frac{1}{2}$ (1,5) Mm., und war bei e zu einer Ausflussöffnung von etwa $1\frac{3}{4}$ (1) Mm. verjüngt, während die Erweiterung f etwa 8 Mm. betrug; der innere Durchmesser des Diffusionsgefässes betrug $39\frac{1}{2}$ (14,5) Mm. bei einer Höhe vom Rande x bis zum Boden von 17 Mm. (nahezu ebenso viel). Eine Trennungsschicht vw zwischen der Lösung und der über sie fortstreichenden Flüssigkeit liess sich nicht beobachten, weil es keine scharfe Grenze zwischen ihnen giebt; nur im Anfange des Versuches konnte man eine solche wahrnehmen. Die Mariotte'sche Flasche fasste circa 12 Liter und reichte, bei einer Ausflussgeschwindigkeit von 40 Cmc. stündlich, auf 300 Stunden, was mehr als genügend für eine Beobachtungsreihe ist. Das Gefäss A enthielt etwa 500 Cmc. Lösung, gegen 240 bei Long.

Solcher Gefässe wurden 4 von ganz ähnlichen Dimensionen angewendet. Um diese vier Apparate unter einander streng vergleichbar zu machen, wurde in allen 4 die Diffu-

sionsgeschwindigkeit von $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{Cl}_2$ bestimmt und die Correction jedes einzelnen Apparates gegen das Mittel aus allen 4 ermittelt. Diese Correctionen betrugen: für Apparat № I + 1 Procent, für № II — 4, für № III 0 und endlich für № IV + 2 Procent.

Um die wässrigen Lösungen vor Verdunstung zu schützen wurde über dieselben eine Schicht gereinigten Mineralöls gegossen, und zwar eines Destillats von hoher Siedetemperatur; dieser Schutz erwies sich als vollkommen wirksam, konnte indessen für alkoholische Lösungen nicht angewandt werden, theils weil das Steinöl für schwache Lösungen in starkem Alcohol zu schwer war, theils weil einige Lösungen, z. B. Jodcadmium, zwischen der Naphta und der Glaswand hinaufkriechen und dann verdunsten, vorwiegend aber deshalb nicht, weil kräftiger Alcohol die Naphta in nicht unbedeutender Menge löst, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit beträchtlich abnimmt. Um das Verdunsten alkoholischer Lösungen zu verhindern, oder doch möglichst wenigstens zu vermindern, wurden die Bechergläser durch Korken geschlossen und die Fugen mit Baumwolle und Parafin verschmiert, so dass eine Communication mit der Aussenluft nur durch die Oeffnung eines kleinen in den Korken gesteckten Trichters erhalten blieb.

23. Um mich bei Aufzählung der Versuche kürzer fassen zu können, will ich hier eine volle Beobachtungsreihe mit allen Correctionen anführen und besprechen. Für wässrige Lösungen waren die Diffusionen sehr beträchtlich, was einen ganz merklichen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate ausübte, indem sich hierdurch die Stärke der Lösung im Gefässe A während der Versuche beträchtlich verminderte. In Folge dessen trat nie ein stationärer Zustand ein, und man konnte die Beobachtungen viele Tage hindurch fortsetzen, es zeigte sich stets eine merkliche Abnahme der Diffusion. Es musste daher dieser Verlust an Salzgehalt der Lösung in Betracht gezogen und corrigirt werden. Auf welche Weise das geschehen, soll an einem Beispiele gezeigt werden. Ich wähle hierzu die Lösung von der allergrössten Diffusionsgeschwindigkeit, an welcher die Abnahme des Salzgehaltes besonders merklich ist, eine wässrige Lösung von 0,4976 Molekeln K_2J_2 im Liter. Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle № 22.

№	h	t	d'	p	$d'(\frac{1}{2})$	$d(\frac{1}{2})$	$d(\frac{1}{2})$	h
1	24,0	16,6	25,26	0,23574	26,77	27,68	27,75	25,0
2	25,0	16,8	25,48	0,23559	27,02	27,85		
3	26,0	16,8	25,37	0,23530	27,90	27,73		
4	48,8	16,6	22,17	0,22989	24,10	24,94	25,02	49,8
5	49,8	16,8	22,43	0,22967	24,39	25,12		
6	50,8	17,0	22,39	0,22945	24,41	25,02		
7	72,4	16,9	21,17	0,22485	23,54	24,19	24,11	73,4
8	73,4	17,0	21,01	0,22463	23,39	23,98		
9	74,4	17,1	21,29	0,22443	23,69	24,23		
10	98,3	16,7	20,67	0,21954	23,56	24,32	24,16	98,8
11	99,3	16,8	20,41	0,21934	23,29	24,00		

Nº	h	t	d'	p	$d' (1/2)$	$\bar{d} (1/2)$	$\bar{d} (1/2)$	h
12	120,6	16,4	19,89	0,21505	23,10	24,02	24,06	121,6
13	121,6	16,5	20,05	0,21485	23,30	24,18		
14	122,6	16,5	19,82	0,21465	23,09	23,97		
Mittel							24,11	

Man sieht aus diesen Zahlen sehr deutlich, wie die Diffusionsgeschwindigkeit beständig abnimmt; die kleinen Schwankungen in d' sind theils Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, theils Temperaturschwankungen; die Tendenz zur Abnahme der Zahlen in der Spalte d' ist aber, trotz dieser Schwankungen, sehr deutlich ausgesprochen und rührt von der Abnahme der Concentration der Lösung her, wie dies die folgende Berechnung zeigt.

Das Gefäß A enthielt bei diesem Versuche 500 Cmc. Lösung mit einer ursprünglichen Salzmenge von 0,2488 Molekeln K_2J_2 . Nachdem die Diffusion 5 Tage gedauert hatte, wurde, gleich nach Schluss der 14ten Beobachtung, also nach 122,6 + 0,5 Stunden, die Stärke der Lösung neu bestimmt und erwies sich jetzt zu 0,42910 Molekeln im Liter, oder 0,21455 im Gefäße A . Die Lösung hatte sich also sehr beträchtlich verdünnt, und diesem Umstande ist offenbar die Verminderung in der Diffusionsgeschwindigkeit zuzuschreiben. Da die Salzmenge, welche durch Diffusion dem Gefäße A entführt wird, bekannt ist, so kann die Stärke der Lösung für jeden einzelnen Versuch berechnet und in Correction gebracht werden; diese Stärke ist in der Tabelle unter p mitgetheilt und auf folgende Weise gefunden worden.

Ich beginne die Berechnung mit der 14ten Beobachtung. Die Zeit $h = 122,6$ ist die Mitte der Stunde, während welcher die 14te Probe gesammelt wurde, also 0,5 Stunden vor dem die Stärke der restirenden Lösung in A bestimmt wurde. In dieser halben Stunde ist durch Diffusion so viel K_2J_2 aus A getreten, wie durch $\frac{19,82}{2} = 9,91$ Cmc. Silberlösung gebunden wird. Da 1 Cmc. Silberlösung 0,00010 Molekeln $Ag_22(NO_3)$ enthält, so sind in der halben Stunde 0,0000991 oder rund 0,00010 Molekeln K_2J_2 entführt, und die Lösung enthielt zur Zeit $h = 122,6$ eine Zahl von Molekeln die gleich $0,21455 + 0,00010 = 0,21465$ ist, wie sie in der Spalte p steht. Steigt man dann hinauf zu den Beobachtungen 13 und 12, so hat man zur Bestimmung von p zu dem Werthe desselben für die 14. Beobachtung noch 0,00020 und 0,00040 Molekeln hinzuzufügen. Um ferner von N. 12 auf N. 11 emporzusteigen, nehme ich die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit zwischen beiden, also 20,15, an. Das Zeitintervall zwischen beiden Beobachtungen ist 21,3 Stunden, woraus dann die Stärke für die 11. Lösung bestimmt wird. So gelangt man schliesslich zu der Stärke 0,23574 für die erste Lösung. Eine Controlle für diese Rechnung findet man aus folgender Rechnung: vom Beginn der Aufstellung bis zur ersten untersuchten Probe war so viel Salz ausgetreten, dass 1364 Cmc. Silberlösung zum Binden des Jods erforderlich waren, giebt man hierzu noch 12,6 Cmc. für die halbe Stunde der ersten Probe, so erhält man 1377 Cmc. = 0,01377 Molekeln. Da zu Anfang des Versuches in dem Becher A 0,24875

Molekeln $K_2 J_2$ enthalten waren, so blieben nach 24,0 Stunden nur 0,23498 Molekeln nach, was mit der oben in umgekehrter Richtung gefundenen Zahl 0,23574 genügend gut übereinstimmt.

Mit Hülfe der so berechneten Werthe von p wurde nun die Diffusionsgeschwindigkeit für eine Lösung von der Stärke $\frac{1}{2}$ Molekel im Liter oder $\frac{1}{4}$ im Becher A berechnet. Diese Correction geschah unter der Voraussetzung, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten der Stärke der Lösung proportional seien. Eine Berechtigung zu dieser Voraussetzung bieten sowohl die Resultate von Long, als auch die in gegenwärtiger Untersuchung erhaltenen. Die auf diese Weise gefundenen Werthe sind in der Spalte $d'(\frac{1}{2})$ angegeben.

Die Werthe von $d'(\frac{1}{2})$ wurden dann noch wegen der Temperatur corrigirt und auf die gemeinsame 18° gebracht. Als Temperaturcoefficient nahm ich die Zahl 0,025 an, weil nach Long der Temperaturcoefficient für Leitungsfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit nahezu derselbe ist. Nach der Reduction erhält man die für 18° geltenden Werthe $d(\frac{1}{2})$ obiger Tabelle.

Um den Einfluss der Zeit auf die Diffusionsgeschwindigkeit deutlicher hervortreten zu lassen, sind dann die nahezu zu gleichen Zeiten gemachten Messungen zu Mitteln vereinigt, die in den 2 letzten Spalten stehen.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit nach 25 Stunden vom Beginn der Aufstellung der Apparate 27,8 Cmc. beträgt, nach etwa 50 Stunden auf 25,0, sinkt; ferner nach 73 Stunden auf 24,1, und denselben Werth auch nach 122 Stunden behält. Der stationäre Zustand ist demnach nach etwa 2 Tagen erreicht. Es sind die Beobachtungen vom 3. Tage an zum Endresultat vereinigt.

Es zeigt aber diese Tabelle auch, dass trotz der abnehmenden Stärke der Lösung die Diffusionsgeschwindigkeiten mit genügender Schärfe bestimmt werden können, wenn man nur diese Verminderung in Rechnung bringt.

Im angeführten Beispiele habe ich alle Beobachtungen einzeln berechnet, um zu zeigen, wie gross die Beobachtungsfehler sind und welchen Werth die Reductionen erreichen. Die Titirungen sind ausserordentlich genau und enthalten gewiss Fehler die 0,05 Cmc. (beiläufig etwa ein Tropfen aus der Burette) nicht überschreiten. Trotzdem glaube ich, dass im Endresultat Fehler vorkommen können, die in diesem Falle $\frac{1}{2}$ Procent betragen, bei schwacher Diffusion aber noch grösser sein können. Doch glaube ich immerhin die Resultate auch für die schwächsten Diffusionen bis zu 2 Procent sicher halten zu dürfen, und nur für solche unter 1 — 2 Cmc. mag der Fehler grösser sein.

Bei den im folgenden Punkte aufgeführten Beobachtungen wurden nun gleich im Anfange, der Zeit nach, nahe stehende Beobachtungen zu Mitteln vereinigt und dann erst die Correctionsrechnungen, wie im obigen Beispiel, durchgeführt. Die Reductionen auf die Normaltemperatur 18° wurden alle mit dem Coefficienten 0,025 berechnet.

24. Im Folgenden theile ich nun die Beobachtungen an den einzelnen Salzlösungen mit. Es sind in den Tabellen nur die Zeiten h seit Aufstellung der Apparate und die Diffu-

sionsgeschwindigkeiten d mitgeteilt, an welche bereits alle Correctionen, auch die für das Gefäß, angebracht sind. Der Index bei d zeigt die Stärke der Lösung an. Vom horizontalen Strich an werden die Mittel genommen.

I. K_2J_2

1) $\frac{1}{2}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{2})$
25 27,8
50 25,0
73 24,1
99 24,2
122 24,1

$$d(\frac{1}{2}) = 24,1$$

2) $\frac{1}{4}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{4})$
22 14,2
47 12,8
70 12,0
95 12,3
119 12,2
144 12,3
167 12,2

$$d(\frac{1}{4}) = 12,2$$

A. In Wasser.

3) $\frac{1}{8}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{8})$
25 6,87
50 6,67
74 6,28
99 6,18
121 6,27

$$d(\frac{1}{8}) = 6,24$$

4) $\frac{1}{16}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{16})$
25 3,74
50 3,53
75 3,31
99 3,24
121 3,26

$$d(\frac{1}{16}) = 3,27$$

5) $\frac{1}{32}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{32})$
16 1,71
40 1,43
66 1,62
88 1,55
113 1,58
137 1,60

$$d(\frac{1}{32}) = 1,56$$

B. In Spiritus.

a) Von 27,9%

6) $\frac{1}{4}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{4})$
10,2 25,35
21,9 7,44
33,8 6,51
45,7 6,47
58,0 6,29
70,2 6,49
82,3 6,17
94,4 6,08
105,9 6,00
117,6 6,12

$$d(\frac{1}{4}) = 6,09$$

7) $\frac{1}{8}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{8})$
10,2 10,12
21,8 3,68
33,7 3,22
45,6 3,00
58,2 3,22
69,9 3,19
82,4 2,83
94,3 3,01
105,8 2,98
117,5 3,04

$$d(\frac{1}{8}) = 3,06$$

b) Von 51,0%

8) $\frac{1}{4}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{4})$
9,1 26,78
19,3 5,00
31,7 3,79
44,1 4,71
55,6 4,75
67,2 4,73
79,2 4,60
91,3 4,57
103,4 4,63
115,4 4,66

$$d(\frac{1}{4}) = 4,62$$

9) $\frac{1}{8}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{8})$
9,1 15,45
19,5 3,26
31,9 2,21
44,2 2,47
55,7 2,53
67,3 2,33
79,3 2,26
91,3 2,26
103,4 2,24
115,5 2,20

$$d(\frac{1}{8}) = 2,36$$

10) K_2J_2
h $d(\frac{1}{16})$
9,1 4,37
19,7 1,62
31,9 1,05
44,1 1,42
55,7 1,58
67,3 1,25
79,3 1,36
91,3 1,28
103,4 1,22
115,5 1,22

$$d(\frac{1}{16}) = 1,30$$

c) Von 74,7%

11) $\frac{1}{4}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{4})$
9,6 32,26
20,8 6,24
33,1 4,27
45,5 3,62
57,2 3,42
69,0 3,52

12) $\frac{1}{8}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{8})$
9,7 13,62
20,9 2,68
33,2 2,04
45,6 1,76
57,4 1,63
69,1 1,82

13) $\frac{1}{16}K_2J_2$
h $d(\frac{1}{16})$
9,2 5,31
19,9 2,14
31,7 1,17
43,5 0,91
55,8 0,91
68,2 0,99

h	$d_{(4)}^{(1)}$	h	$d_{(8)}^{(1)}$	h	$d_{(16)}^{(1)}$
80,8	3,50	80,9	1,85	80,2	0,97
92,6	3,48	92,7	1,84	91,7	0,94
104,6	3,44	104,6	1,88		
116,5	3,61	116,6	1,66		
$d_4^1 = 3,50$		$d_8^1 = 1,78$		$d_{16}^1 = 0,94$	

 II. Na_2J_2

A. In Wasser

14) $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{J}_2$

h	$d_{(4)}^{(1)}$
24,4	10,98
46,2	10,71
67,7	10,37
91,1	10,05
115,3	10,01
139,8	10,21
163,0	9,98

$$d_4^1 = 10,06$$

B. In Alcohol von 27,9

15) $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{J}_2$

h	$d_{(4)}^{(1)}$
9,2	23,64
19,8	7,01
31,6	5,24
43,5	4,83
55,8	4,76
68,2	4,80
79,9	4,00

$$d_4^1 = 4,60$$

C. In Alcohol von 74,7

16) $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{J}_2$

h	$d_{(4)}^{(1)}$
9,2	24,46
19,8	5,80
31,6	4,48
43,4	3,23
55,8	3,22
68,1	3,47
79,8	3,32
91,6	3,16

$$d_4^1 = 3,28$$

 III. K_2CrO_4

In Spiritus von 27,9

17) $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CrO}_4$

h	$d_{(2)}^{(1)}$
44,7	7,63
68,4	7,86
92,2	7,51
104,3	8,33

$$d_2^1 = 7,84$$

 IV. CdJ_2

A. In Wasser

18) $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$		19) $\frac{1}{4}\text{CdJ}_2$	
h	$d_{(2)}^{(1)}$	h	$d_{(4)}^{(1)}$
16,0	24,03	16,4	8,67
39,6	12,22	40,0	7,27
65,5	10,27	66,2	5,30
87,8	10,21	88,1	5,08
111,9	10,36	112,2	5,50
136,5	10,26	136,7	5,41

$$d_{(2)}^1 = 10,28$$

$$d_{(4)}^1 = 5,32$$

B. In Spiritus von 27,9%

20) $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$		21) $\frac{1}{4}\text{CdJ}_2$	
h	$d_{(2)}^{(1)}$	h	$d_{(4)}^{(1)}$
9,7	81,40	9,7	31,94
20,8	15,80	20,9	5,08
33,2	10,93	33,2	3,63
45,6	7,55	45,6	2,72
57,4	6,21	57,4	2,46
69,1	5,37	69,1	2,43
80,8	5,08	80,9	2,43
92,6	4,66	92,7	2,37
104,6	4,82	104,6	2,31
116,6	4,63	116,6	2,09

$$d_{(2)}^1 = 4,91$$

$$d_{(4)}^1 = 2,35$$

C. In Spiritus von 51,0%				D. In Spiritus von 74,7%			
22) $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$		23) $\frac{1}{4}\text{CdJ}_2$		24) $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$		25) $\frac{1}{4}\text{CdJ}_2$	
h	$d(\frac{1}{2})$	h	$d(\frac{1}{4})$	h	$d(\frac{1}{2})$	h	$d(\frac{1}{4})$
10,2	50,14	10,2	11,56	9,1	42,07	9,1	22,00
21,8	17,36	21,8	5,19	19,8	18,48	19,8	7,97
33,7	10,88	33,7	4,59	31,2	12,27	31,2	5,02
45,6	7,70	45,6	3,03	42,7	7,87	42,7	3,31
57,9	6,90	57,9	2,79	55,3	7,33	55,3	2,23
70,2	5,90	70,2	2,59	67,9	5,58	67,9	2,16
82,2	5,13	82,2	2,08	79,4	4,91	79,4	1,79
94,2	4,82	94,2	2,10	91,3	4,88	90,8	1,94
105,7	4,48	105,7	2,09	103,2	4,47		
117,4	4,52	117,4	2,05	115,1	4,79		
$d_2^1 = 4,50$		$d_4^1 = 2,05$		$d_2^1 = 4,76$		$d_4^1 = 2,03$	

25. In der folgenden Tabelle sind alle beobachteten Diffusionsgeschwindigkeiten übersichtlich zusammengestellt und ihnen zur Seite unter L stehen die äquivalenten Leitungsfähigkeiten, die den Tabellen 1, 5, 7 und 10 entnommen sind. Für die alkoholischen Lösungen sind die Werthe aus den benachbarten interpolirt worden. In der Tabelle bedeutet v die Stärke des Spiritus.

Tabelle 23.

$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{J}_2$			$\frac{1}{4}\text{K}_2\text{J}_2$		$\frac{1}{8}\text{K}_2\text{J}_2$		$\frac{1}{16}\text{K}_2\text{J}_2$	
v	d	L	d	L	d	L	d	L
0	24,1	—	12,2	1150	6,24	605	3,27	313
27,9	—	—	6,09	578	3,06	293	—	—
51,0	—	—	4,62	395	2,36	201	1,30	102
74,7	—	—	3,50	292	1,78	152	0,94	81,5

$\frac{1}{32}\text{K}_2\text{J}_2$			$\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{J}_2$		$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CrO}_4$		$\frac{1}{2}\text{Cd}_2\text{J}_2$		$\frac{1}{4}\text{Cd}_2\text{J}_2$	
v	d	L	d	L	d	L	d	L	d	L
0	1,56	162	10,06	921	—	1713	10,28	333	5,32	2,04
27,9	—	—	4,60	466	7,84	713	4,91	156	2,35	87
51,0	—	—	—	—	—	—	4,50	98	2,08	52
74,7	—	—	3,28	261	—	—	4,76	78	2,03	40

Aus dieser Tabelle sieht man schon, dass die Leitungsfähigkeit und die Diffusion sich in gleichem Sinne, sowohl mit der Concentration der Lösung als mit der Stärke des Alcohols, ändern. Die Gesetzmässigkeit dieser Aenderung tritt aber deutlicher hervor, wenn man sowohl d als L für die Lösung von $\frac{1}{4}\text{K}_2\text{J}_2$ in Wasser gleich 100 macht, und in diesen Einheiten alle übrigen Diffusionen und Leitungsfähigkeiten ausdrückt; dann erhält man die folgende Tabelle.

Tabelle 24.

$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{J}_2$			$\frac{1}{4}\text{K}_2\text{J}_2$		$\frac{1}{8}\text{K}_2\text{J}_2$		$\frac{1}{16}\text{K}_2\text{J}_2$	
<i>v</i>	<i>d</i>	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>L</i>
0	195	—	100	100	51	52	27	27
27,9	—	—	50	50	25	25	—	—
51,0	—	—	38	35	19	18	11	9
74,7	—	—	29	26	15	13	8	8

$\frac{1}{32}\text{K}_2\text{J}_2$			$\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{J}_2$		$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CrO}_4$		$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$		$\frac{1}{4}\text{CdJ}_2$	
<i>v</i>	<i>d</i>	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>L</i>
0	13	14	82	80	—	164	84	30	44	18,
27,9	—	—	38	40	64	63	40	14	19	7,5
51,0	—	—	—	—	—	—	37	9	17	4,5
74,7	—	—	27	23	—	—	39	6	17	3,5

26. Ein Blick auf die Zahlen vorstehender Tabelle zeigt, dass für Lösungen der Jodate des Kaliums und Natriums, sowie auch für das gelbe chromsaure Salz des Kaliums, die Diffusionsgeschwindigkeiten sowohl für verschieden starke wässrige Lösungen als für solche in Alcohol von verschiedenem Wassergehalte, den galvanischen Leitungsfähigkeiten der Lösungen proportional sind. Für Lösungen von Jodcadmium findet diese Proportionalität auch entfernt nicht statt.

Lässt man vor der Hand das Jodcadmium unberücksichtigt, so führen die Zahlen der letzten Tabelle zu dem Schlusse, dass ein Ersatz von Wasser durch Alcohol in einer wässrigen Lösung eines Salzes sowohl das Leitungsvermögen derselben als auch deren Diffusionsgeschwindigkeit genau in gleichem Maasse beeinflusst. Da nun ein Zusatz von Alcohol auf die Diffusionsgeschwindigkeit eines Salzes, gegen welches der Alcohol sich indifferent verhält, nur in der Art Einfluss ausüben kann, dass er durch veränderte moleculare Reibung die Beweglichkeit der Salzmolekeln in der Lösung verringert, so liegt es auf der Hand, in Bezug auf das Leitungsvermögen dem Alcohol dieselbe Rolle zuzuschreiben. Dann gelangt man zu dem Schlusse, dass salcoholische Lösungen den Strom deshalb schlechter leiten als äquivalente wässrige, weil die moleculare Reibung der Salztheilchen gegen Alcohol viel grösser ist, als gegen Wasser, und dass die Beweglichkeit der Salzmolekeln gegen Alcohol um so viel mal geringer gegen Wasser ist, um wie viele Male der galvanische Widerstand einer alcoholischen Lösung den einer äquivalenten wässrigen übertrifft. Einen Schritt weiter gehend würde man dann folgern, dass der galvanische Widerstand einer Lösung bedingt wird durch den Reibungswiderstand der Salztheilchen gegen das Lösungsmittel.

Ob das Gesetz der Proportionalität zwischen Leitungsfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit ein streng gültiges ist, oder aber als ein nur angenähertes betrachtet werden darf, lässt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden. Der Umstand, dass, nach den vorliegenden Versuchen zu schliessen, für starken Alcohol die Diffusionsgeschwindigkeiten

fast immer grösser ausfallen als die Leitungsfähigkeiten, scheint allerdings dafür zu sprechen, dass diese Proportionalität nicht strenge gültig ist, doch rühren vielleicht die Abweichungen beim starken Spiritus auch von fehlerhaften Beobachtungen her, indem es sehr schwer hält, die Verdunstung solchen Alcohols ganz zu vermeiden; durch diesen Umstand aber entstehen bei den Diffusionsbeobachtungen grosse Complicationen und Ungenauigkeiten.

Die Diffusionsversuche für Lösungen von Jodcadmium zeigen auch keine Spur einer Proportionalität zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Leitungsvermögen. Während die erstere z. B. 84 ist, beträgt das letztere nur 30. Berechnet man das Verhältniss zwischen Diffusion und Leitung für Alcohol von verschiedener Stärke, so erhält man die in Tafel 25 zusammengestellten Werthe.

Tabelle 25.

Stärke des Alcohols	$\frac{d}{L}(\frac{1}{2})$	$\frac{d}{L}(\frac{1}{4})$
0	2,8	2,4
27,9	2,9	2,5
51,0	4,1	3,8
74,7	6,5	4,9

Aus diesen Zahlen ist zweierlei ersichtlich. Erstens nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit wachsendem Alcoholgehalte langsamer ab, als die Leitungsfähigkeit, und zweitens ist die Abweichung von der Proportionalität um so grösser, je stärker die Lösung an Salz ist. Es scheint demnach dass für äusserst schwache Lösungen das erwähnte Gesetz der Proportionalität ebenso gültig wird, wie für die Lösungen des Jodkaliums. Nur müsste zu diesem Zwecke die Jodcadmiumlösung sehr viel schwächer genommen werden als die des Jodkaliums.

Aus dem oben gezeigten Verhalten der Jodcadmiumlösung zu folgern, dass hier die Leitungsfähigkeit von andern Umständen bedingt wird, als es für die übrigen Lösungen gefunden wurde, wäre jedoch voreilig. Die Abweichung von der Proportionalität lässt sich einfach und ungezwungen dadurch erklären, dass für das Jodcadmium die Diffusionsversuche mit den beobachteten Leitungsfähigkeiten gar nicht vergleichbar sind, und zwar deshalb nicht, weil in stärkeren Lösungen von Jodcadmium sich Complexmolekeln bilden, wie dies die Versuche über die Ionenwanderung zeigen, und weil diese Molekeln bei der Diffusion wieder zerfallen. Die Ueberführungszahlen des Jods bei der Electrolyse von Jodcadmium waren nämlich gefunden worden:

für Lösungen von	1 Molekel	$\frac{1}{2}$ Molekel	$\frac{1}{4}$ Molekel	$\frac{1}{8}$ Molekel
in Wasser	1,135	1,044	0,929	0,808
in Alcohol von 30 %	1,088	1,057	0,974	0,928
» » » 50 »	1,193	1,159	1,089	1,052
» » » 75 »	1,378	1,344	1,282	1,262

Hieraus folgt aber, dass alle Lösungen, sowohl wässrige als alcoholische, wenn sie von stärkeren Concentrationsgraden zu schwächeren übergehen, in einfachere Molekeln zerfallen, dass also bei Verdünnung der Lösung eine Dissociation des Salzes eintritt. Nun ist es leicht ersichtlich, dass beim Diffundiren dieses Salzes die Concentration der durch Diffusion erhaltenen Lösung sehr schwach ist. In der That betrug die stärkste am Jodcadmium beobachtete Diffusion in einer Stunde 10,28 Cmc. Silberlösung von $\frac{1}{100}$ Normal [$\text{Ag}_2 2(\text{NO}_3)$] und bezieht sich auf eine wässrige Lösung von $\frac{1}{2}$ Molekel. Nun enthalten 10,28 Cmc. Silberlösung nur 0,0001028 Molekeln, und ebenso viele Molekeln des Jodcadmiums sind in einer Stunde diffundirt. Da stündlich etwa 35 Cmc. Flüssigkeit durch die Diffusionsgefässe strömte, so war die Stärke der ausgetretenen, durch Diffusion erhaltenen, Lösung nur 0,003 Molekeln, die, nach den Zahlen der obigen Tabelle zu schliessen, wahrscheinlich nur noch aus einfachen Molekeln besteht. Da diese Molekeln aus einer Lösung von 0,5 Molekeln diffundirt sind, die reich ist an Complexmolekeln, so muss eine beträchtliche Dissociation des Salzes stattgefunden haben. Bei den Messungen der Leitungsfähigkeiten findet aber ein Zerfall der Complexmolekeln nicht statt, wie dies Hittorf's Versuche zeigen und die von ihm gegebene Erklärung deutet, daher werden die Versuche über Leitungsfähigkeit und Diffusion in diesem Falle nicht vergleichbar. Die Zahlen der Tabelle 25 bestätigen die hier ausgesprochene Ansicht insofern, als sie zeigen, dass die Abweichungen vom Gesetze der Proportionalität zwischen Diffusion und Leitungsfähigkeit um so geringer werden, je geringer die Zahl der Complexmolekeln ist.

Trotz der Abweichungen, welche das Jodcadmium zeigt, kann also doch behauptet werden, dass der galvanische Widerstand einer Lösung sich in demselben Maasse ändert, wie die molekulare Beweglichkeit, nur kann die Diffusionsgeschwindigkeit nicht immer ein Maass für den Widerstand geben. Dieser innige Zusammenhang zwischen galvanischem und mechanischem Widerstande, der ja schon zu wiederholten Malen ausgesprochen worden ist, aber doch kaum je so deutlich hervortrat, wie in gegenwärtiger Untersuchung, ist von dem allergrössten Interesse, und der Nachweis desselben bildete den hauptsächlichsten Zweck vorliegender Untersuchung. Ich habe mich daher bemüht, noch fernere Belege für diesen Zusammenhang zu beschaffen und will hier nur einen anführen, der mir sehr überzeugend zu sein scheint. Bei einem ersten Diffusionsversuche mit Jodkalium in alcoholischer Lösung hatte ich eine ungewöhnlich geringe Diffusionsgeschwindigkeit erhalten — eine viel geringere als ich nach den bisher gesammelten Daten erwarten durfte. Der Grund lag offenbar darin, dass die Naphta, welche ich bei diesem Versuche zum Schutz der Lösung angewandt hatte, zum Theil gelöst war, was sich auch durch eine Trübung der Lösung bei Zusatz von Wasser deutlich erkennen liess. Da eine geringe Beimengung von Naphta die Diffusionsgeschwindigkeit merklich verringerte, so erwartete ich, dass hierdurch auch die galvanische Leitungsfähigkeit in demselben Maasse verringert werden würde.

Um dieses zu prüfen bereitete ich mir eine Lösung von Naphta in Alcohol von 73 Volumprocent. Das gewöhnliche Steinöl von gelber Farbe war für diese Versuche unbrauch-

bar, weil die Titirungen auf Jod hierdurch an Empfindlichkeit einbüßen. Der freundlichen Gefälligkeit meines Collegen Professors Dr. Beilstein verdanke ich ein besonders gereinigtes mineralisches Schmieröl, weches vollkommen wasserhell, geruch- und geschmacklos ist. Es ist dies sehr hoch siedende Naphta vom specifischen Gewicht 0,878 bei 20°, nach Bestimmungen von Herrn Lamansky. Ich löste etwa 15 Cmc. dieser Naphta in 8 Litern Alcohol von 73 Procent und in einem Liter dieser Mischung wurde $\frac{1}{4}$ Molekel K_2J_2 gelöst. Ich bestimmte die Leitungsfähigkeit der Lösung und fand sie bei

16,2	gleich	268,4
19,6	»	322,0
hieraus bei 18,0	»	286,9

Die Leitungsfähigkeit einer äquivalenten wässrigen Lösung bei derselben Temperatur fand ich 1178, etwas abweichend von den früheren Bestimmungen (1150) weil wohl die Stellung der Electroden in der Zwischenzeit gegen die früheren Versuche etwas geändert war.

Ich fand nun die Diffusionsgeschwindigkeit 3,10 gegen 12,2 für eine aequivalente wässrige Lösung. Bezeichnet man wie früher Leitungsfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit für wässrige Lösungen mit 100, so findet man dieselben für die alkoholische Lösung mit Zusatz von Naphta:

Diffusionsgeschwindigkeit	25,4
Leitungsfähigkeit	24,4

gegen etwa 30 und 27, wie es eine Lösung von naphtafreiem Alcohol zeigen würde.

Noch auf einen zweiten Umstand möchte ich, gelegentlich dieser Versuche, die Aufmerksamkeit richten. Es ist oben der galvanische Widerstand der Lösung für 2 Temperaturen, 16,2 und 19,6, angeführt. Berechnet man aus diesen Zahlen den Temperaturcoefficienten, so erhält man den sehr grossen Werth 0,059. Obgleich diese Zahl auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen darf, so ist sie doch gewiss so weit sicher, dass sie erkennen lässt, wie sehr viel grösser der Einfluss der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit einer alkoholischen Lösung mit Zusatz von Naphta ist, als gegen eine Lösung ohne solchen Zusatz, für welche der Temperaturcoefficient nicht halb so gross ist. Nun ist aber der sehr starke Einfluss der Temperatur auf die Zähflüssigkeit des mineralischen Oeles eine charakteristische Eigenschaft desselben. Nach Versuchen von Herrn Lamansky, die noch nicht publicirt sind, die mir mitzutheilen er aber die Gefälligkeit hatte, ist die Zähflüssigkeit des von mir benutzten Schmieröls bei 94° etwa 14 mal grösser als bei 19°. Gewiss ist der grosse Temperaturcoefficient für die Leitungsfähigkeit dieser Eigenthümlichkeit des Schmieröls zuzuschreiben.

Nach diesen Versuchen über die Diffusionsgeschwindigkeit kann demnach der Satz aufgestellt werden, dass

12. Das galvanische Leistungsvermögen von Salzlösungen proportional ist den Diffusionsgeschwindigkeiten der Salztheilchen derselben Lösungen, und zwar ändert sich das Ver-

hältniss der zwei Grössen weder mit der Natur des Salzes, noch mit der Stärke der Lösung noch mit dem Lösungsmittel, noch, wenn man frühere Erfahrungen hinzuzieht, mit der Temperatur.

27. Es ist von Interesse die Diffusion in absolutem Maasse auszudrücken, wozu das CGS-System benutzt werden soll. Vor allen Dingen wird es erforderlich sein, die willkürlich gewählte Anzahl von Molekeln m , durch die rationelle Zahl derselben auszudrücken. Dazu muss entschieden werden, welches Molekulargewicht den Salzen in der Lösung zuzuschreiben ist. Bisher habe ich für das Jodkalium das Molekulargewicht K_2J_2 angenommen, es wurde also das Salz in der Lösung aus vier Atomen bestehend angesehen. Es sind keine theoretischen Gründe, welche dieser Auffassung vor der einfacheren, als bestehe in der Lösung das Salztheilchen aus 2 Atomen KJ , den Vorzug geben; es sind vielmehr nur Bequemlichkeitsgründe oder typographische, um das Schreiben von Brüchen zu vermeiden. Nimmt man nämlich für das Jodkalium die Formel KJ an, so muss man für das chromsaure Salz die Formel $K\frac{1}{2}(CrO_4)$ schreiben, für Jodcadmium $\frac{1}{2}(CdJ_2)$. Um eben diese Brüche zu vermeiden wurde das Jodkalium als K_2J_2 geschrieben.

Nun giebt bekanntlich die Chemie sicheren Aufschluss darüber, aus wie vielen Atomen die Molekel besteht, nur für Körper in Dampfform; für Körper in fester oder flüssiger Gestalt kann ein solcher Aufschluss nicht gegeben werden. Wenn aber sichere Schlüsse nicht zu ziehen sind, so giebt es doch einige Anzeichen, welche der Form KJ vor der K_2J_2 den Vorzug zu geben scheinen. Aus dem Sättigungsvermögen der Atome findet man, dass in Combinationen einwerthiger Elemente nur zwei Atome enthalten sein können, dass man also KJ zu schreiben hat. Dieser Schluss ist allerdings, wie alle aus den Sättigungsverhältnissen gezogenen, insofern schwankend und unsicher, als es nur der Annahme einer Aenderung der Valenz der Elemente in ihrer Vereinigung bedarf, um die ganze Schlussfolgerung umzuwerfen¹⁾. Die einfachere Annahme von Molekeln in Gestalt von KJ wird aber ferner unterstützt durch die Thatsache, dass die Ionenwanderung oder die Ueberführungszahl für Jod in Jodkaliumlösungen innerhalb weiter Grenzen von der Stärke der Lösung unabhängig ist, woraus wir folgern dürfen, dass für dieses Salz kein Zerfallen von Complexmolekeln in einfachere stattfindet, dass in der Lösung also keine Complexmolekeln vorhanden sind.

Aus diesem Grunde soll in Folgendem das Jodkalium als aus 2 Atomen bestehend, d. h. von der Gestalt KJ angesehen werden. Unter dieser Voraussetzung rechne ich die willkürlich gewählte Molekelzahl m in die rationelle, wirklich vorhandene, M um.

Ein Cmc. Luft enthält $21 \cdot 10^{18}$ Molekeln und nach der Avogadro'schen Regel ist dieses auch die Anzahl von Molekeln für jedes andere Gas bei 0° und 760 mm. Druck. Das spezifische Gewicht des Joddampfes gegen Luft ist 8,72, daher wiegt ein Cmc. Joddampf 0,011336 gr. Das Gewicht einer Molekel Jod ist demnach: $\frac{0,011336}{21,10^{18}} = 540 \cdot 10^{-24}$.

1) Man vergleiche hierüber Loth. Meyer. Mod. Theorien der Chemie 3. Aufl. 1876. pg. 228 ff.

Die Stärke einer Lösung von 1 Molekel wurde früher so verstanden, dass im Liter das Molekulargewicht des Salzes in Grammen enthalten war. Eine Jodkaliumlösung von 1 Molekel enthielt demnach 322,2 gr. KJ oder 254 gr. Jod im Liter. Nun enthalten aber 254 gr. $\frac{254}{540} \cdot 10^{24} = 0,47 \cdot 10^{24}$ Molekeln M. Um also von der früheren Bezeichnungsweise (m) zu der rationellen (M) überzugehen, habe ich die Gleichung

$$M = 0,47 \cdot 10^{24} \cdot m.$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit für eine Lösung von M Molekeln sei d_m , so ist nach bekannten Gesetzen

$$d_m = \delta_m \frac{S}{L}$$

wo S den Querschnitt der diffundirenden Lösung, L die Höhe der Grenzschicht vom Rande des Diffusionsrohres und δ_m die Diffusionsconstante bedeuten. Bei den vorliegenden Versuchen konnte die Grösse L nicht scharf bestimmt werden, weil, während die Diffusion vor sich geht, keine Grenzschicht zu sehen ist, doch lässt sich eine solche im Anfange der Versuche, ehe die Diffusion stationär geworden ist, sehr wohl erkennen und stand vom Rande um 11 Millimeter ab; demnach ist $L = 1,1$. S bestimmt sich aus dem Durchmesser des Diffusionsrohres zu 12,25. Daher ist

$$\delta_m = d_m \frac{1,1}{12,25} = 0,09 d_m$$

Hier bedeutet d_m die beobachtete Diffusion, die in Cmc. Silberlösung $\frac{1}{100}$ Normal $2(\text{AgNO}_3)$ und Stunden ausgedrückt ist. In denselben Einheiten ist δ_m ausgedrückt. Um auf die Sekunde als Zeiteinheit und Molekelzahl statt Volumen von Silberlösung überzugehen, hat man δ_m mit einem näher zu bestimmenden Factor a zu multipliciren, dann ist:

$$\Delta_m = 0,09 \cdot a \cdot d_m$$

Die Silberlösung enthält im Liter $\frac{1}{10^2}$ Molekeln m, im Cubikcentimeter also $\frac{1}{10^5}$ (m) oder

$$\frac{0,47 \cdot 10^{24}}{10^5} = 0,47 \cdot 10^{19} \text{ Molekeln (M)}$$

Es wird daher

$$a = \frac{0,47 \cdot 10^{19}}{3600} = 0,13 \cdot 10^{16}$$

Daher ist

$$\Delta_m = 0,09 \cdot 0,13 \cdot 10^{16} d_m = 117 \cdot 10^{12} d_m$$

Nehme ich als Beispiel die Diffusion von $\frac{1}{4}(\text{K}_2\text{J}_2)$, so ist $d_m = 12,2$ und

$$\Delta_{1/4} = 1427 \cdot 10^{12}$$

In Worten heisst das: Aus einer Lösung von $\frac{1}{4}(\text{K}_2\text{J}_2)$ treten durch die Oberfläche von 1 cmq.,

und durch eine Dicke von 1 cm. in jeder Secunde 1427 Billionen Molekeln KJ in reines Wasser aus.

Hieraus kann man auch die Geschwindigkeit bestimmen, mit welcher die Molekeln bei der Diffusion vorschreiten.

Die im Cmc. enthaltene Anzahl von Molekeln lässt sich leicht bestimmen. Die Lösung hat eine Stärke von $\frac{1}{4}$ Molekel im Liter oder $\frac{1}{4000}$ im Cmc. Die Anzahl der Molekeln M im Cm. ist demnach:

$$N = \frac{1}{4000} \cdot 0,47 \cdot 10^{24} = 0,118 \cdot 10^{21}$$

Denkt man sich die Molekeln regelmässig in Schichten gereiht, die gleich weit von einander abstehen und die Molekeln würfelförmig geordnet, so ist die Anzahl der Molekeln in jeder Schicht:

$$N^{2/3} = 0,23 \cdot 10^{14}$$

die Anzahl der Schichten:

$$N^{1/3} = 0,49 \cdot 10^7 \text{ und die Entfernung der Schichten}$$

von einander:

$$\theta = \frac{1}{0,49 \cdot 10^7} = 2,04 \cdot 10^{-7}$$

Das ist zugleich die Entfernung der Molekeln von einander.

Ueber die Art der Bewegung der Salztheilchen in der Lösung wissen wir gar nichts. Doch sind wir berechtigt anzunehmen, dass sie nach allen Richtungen in gleicher Zahl und mit gleicher mittlerer Geschwindigkeit erfolgen. Dann aber lässt sich, welcher Art auch die Bewegung der Molekeln sein mag, das von Joule bei Gelegenheit der Berechnung des Druckes eines Gases angewandte Verfahren benutzen. Man kann alle Salztheilchen in drei gleiche Gruppen theilen, die nach drei auf einander senkrechten, willkürlich gewählten Richtungen sich bewegen. Zwei dieser Richtungen mögen in der Richtung der Fläche liegen, durch welche die Diffusion vor sich geht; die dritte sei zu ihnen senkrecht. Der dritte Theil aller Molekeln bewegt sich in der letzten Richtung, und nur dieser Theil kann durch Diffusion austreten, aber auch von ihm nur die Hälfte, weil die andere eine Richtung hat, bei der sie nicht austreten kann. Es können demnach aus einer Schichte nur

$$\frac{1}{6} \cdot 0,23 \cdot 10^{14} = 0,038 \cdot 10^{14}$$

Molekeln austreten, während in der Secunde factisch $14,27 \cdot 10^{14}$ austreten. Es folgt daraus, dass während einer Secunde durch Diffusion Molekeln aus $\frac{14,27}{0,038} = 376$ Schichten austreten. Da der Abstand der Schichten $2,04 \cdot 10^{-7}$ beträgt, so durchläuft die 376ste Schichte, aber zugleich auch jede andere, in der Secunde den Raum $2,04 \cdot 376 \cdot 10^{-7} = 7,67 \cdot 10^{-5}$. Diese Geschwindigkeit ist eine ausnehmend geringe und erklärt sich gewiss, wie in der kinetischen Theorie der Gase, durch die Häufigkeit der Zusammenstösse. Es erscheint aber müssig, die Sache noch weiter zu verfolgen, da man keine fernerer Folgerungen ziehen kann, bevor man sich nicht eine Meinung über die Art der Bewegung von Flüssigkeitstheilchen gebildet hat.

Berechne ich ebenso die Anzahl der diffundirten Molekeln und die Geschwindigkeit der Bewegung derselben für die übrigen wässrigen Lösungen von Jodkalium, so erhalte ich:

Für Lösung von	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{4}$ Mol.	$\frac{1}{8}$ Mol.	$\frac{1}{16}$ Mol.	$\frac{1}{32}$ Mol.	
Diffusion	$2820 \cdot 10^{12}$	$1427 \cdot 10^{12}$	$730 \cdot 10^{12}$	$383 \cdot 10^{12}$	$183 \cdot 10^{12}$	Molekeln
Abst. d. Molek.	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$	$3,22 \cdot 10^{-7}$	$4,05 \cdot 10^{-7}$	
Zahl d. Schichten	472	376	288	230	179	
Geschwindigkeit	$7,64 \cdot 10^{-5}$	$7,67 \cdot 10^{-5}$	$7,60 \cdot 10^{-5}$	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$7,26 \cdot 10^{-5}$	

Es ergibt sich also für die Lösungen der verschiedensten Stärke eine nahezu gleiche Geschwindigkeit, wie das auch zu erwarten war, da ja die Zahl der Zusammenstösse viel mehr durch die Wassertheilchen bedingt wird als durch die Anzahl der Salztheilchen.

Es ist interessant diese Geschwindigkeit der übergeführten Molekeln zu vergleichen mit den Geschwindigkeiten der Ionen unter dem Einfluss eines Stromes.

Nach F. Kohlrausch beträgt die Geschwindigkeit des Jods in verdünnter Lösung durch ein Volt, welches auf die Längeneinheit der Lösung wirkt, $0,00057$ oder $57 \cdot 10^{-5}$, ist also circa 8 mal grösser als die Geschwindigkeit der Diffusion.

Long spricht, wenn auch beiläufig, die Vermuthung aus, dass der Strom den Ionen keine Beschleunigung der Bewegung ertheile, sondern sie nur alle in demselben Sinne richte. Man sieht aus den angeführten Zahlen, dass diese Voraussetzung nicht statthaft, dass selbst schon bei einem Volt die Theilchen in der That beträchtliche Beschleunigung erfahren haben.

Wenn es demnach nicht bezweifelt werden kann, dass durch Anwendung des Stromes die Geschwindigkeiten der Ionen beschleunigt werden, so muss aber weiter folgern, dass diese Beschleunigung in demselben Maasse für jedes Ion erfolgt, sonst könnte das Gesetz der Proportionalität zwischen Diffusion und Leitungsfähigkeit nicht bestehen.

