II. *Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe; von Svante Arrhenius.*

(Aus dem Bihang der Stockholmer Acad. vom 8. Oct. 1890.¹⁾)

In der letzten Zeit ist die Ansicht immer mehr zur Geltung gekommen, dass die gasförmigen Körper sich zu einem durch dieselben gehenden electrischen Strom wie Electrolyte verhalten. Mit anderen Worten, in einem von Electricität durchströmten Gase sollen nach dieser Ansicht einige Gasmoecüle in mit gleich grossen Mengen von Electricität geladene Ionen zersetzt sein. Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Durchführung dieser Ansicht bei den aus gleichen Atomen zusammengesetzten Gasen, wie Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2), und noch mehr bei Quecksilber (Hg), indem alle uns bisher bekannte Electrolyte in ungleiche Ionen zerfallen, was offenbar in den angeführten Beispielen nicht der Fall sein kann. Und es ist nicht recht klar, warum die zwei Atome eines Moecüls, von denen man annimmt, dass sie vollkommen gleich sind, sich im Augenblick der Trennung mit verschiedenen Electricitäten beladen. Diese Schwierigkeit fällt gänzlich weg für die Moecüle der Salzdämpfe, von welchen man weiss, dass sie in einem dem Gaszustande sehr ähnlichen Zustande, demjenigen der Lösung, in ihre Ionen theilweise zersetzt sind. Es ist daher zu vermuthen, dass die Salzdämpfe sich bei dem Durchgang der Electricität einfacher verhalten, als die gewöhnlich untersuchten Gase (N_2 , O_2 und H_2). Und wenn es nicht gelingen würde, für die Electricität leitende Salzdämpfe zu zeigen, dass sie sich wie Electrolyte verhalten, so würde man auch kaum eine electrolytische Leitung der anderen Gase als wahrscheinlich darstellen können. Da nun die Herren E. Wiede-

1) Eine vorläufige Mittheilung über die Resultate dieser Untersuchung ist in Wien. Ber. Abth. II. 99. p. 731. 1890. veröffentlicht.

mann und Ebert bei einer Untersuchung der Salzdämpfe in der Flamme eines Bunsenbrenners zu dem Schlusse kamen, dass diese Dämpfe nicht electrolytisch leiten¹⁾, und dieser Schluss mir nicht einwurfsfrei schien, so sah ich mich veranlasst, eine ausführliche experimentelle Untersuchung dieses Gegenstandes vorzunehmen, um zur Lösung der wichtigen Frage beizutragen. Die unten beschriebenen Versuche wurden im physikalischen Institut der Universität Graz ausgeführt, wo Hr. Prof. Boltzmann in zuvorkommender Weise mir die nöthigen Räumlichkeiten und mehrere Instrumente zur Verfügung stellte. Andere Instrumente und die meisten zum Theil recht kostbaren untersuchten Verbindungen bekam ich durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Skraup. Diesen Herren sowohl wie den Herren Prof. Klemenčič, Dr. Czermak und Dr. Neumann, welche mich häufig bei meinen Versuchen in liebenswürdigster Weise unterstützten, erlaube ich mir hier meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

1. Die Beobachtungsmethode.

Die Beobachtungen wurden in so einfacher Weise wie möglich ausgeführt. Die Salzdämpfe, welche untersucht werden sollten, wurden in die Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners mittelst der von Hrn. Gouy²⁾ zuerst benutzten Methode hineingeführt. Da dieselbe sowohl von Hrn. Gouy wie von Hrn. Ebert³⁾ ausführlich beschrieben worden ist, so glaube ich, dass eine kurze Andeutung darüber hier genügen wird. Das Princip der Methode ist folgendes. Die Flamme eines Bunsenbrenners brennt ohne (merkbare) Lichtentwicklung, wenn die äussere Luft durch (zwei) Löcher am Fusse des Brenners mit dem Leuchtgase gemischt wird. Anstatt nun reine Luft in diese Löcher hineinzuführen, presst man daselbst eine mittelst eines Zerstäubers mit feinen Tröpfchen einer Salzlösung gemengte Luft hinein. Die Tröpfchen der Salzlösung werden in die Flamme von dem Gasstrom hineingeführt und verdampfen

1) E. Wiedemann und H. Ebert, *Wied. Ann.* **35**, p. 255. 1888.

2) Gouy, *Ann. de chim. et de phys.* (5) **18**, p. 23. 1879.

3) Ebert, *Wied. Ann.* **32**, p. 345. 1887.

daselbst zu Wasser- und Salzdampf. Die von mir benutzte Versuchsanordnung ist folgende. Eine gewöhnliche Wasserluftpumpe *P* (Fig. 1) liefert comprimirte Luft, welche durch ein Bleirohr (*r*) zu einem etwa 50 l haltenden, mit Mano-

Fig. 1.

meter (*M*) versehenen Ballon (*B*), auf dessen Boden etwas Wasser (*W*) liegt, geführt wird. Dieser als Windkessel dienende Ballon steht weiter mit dem Zerstäuber (*S*) durch einen

Gummischlauch in Verbindung. Von dem Zerstäuber wurde die jetzt mit Flüssigkeitströpfchen beladene Luft zu der die Luftlöcher eines gewöhnlichen Bunsenbrenners umgebenden Kapsel (*K*) geleitet. Wurde nun auch Leuchtgas durch die Oeffnung (*e*) zugelassen, so brannte nach Anzündung aus dem Schornstein eine von dem Salze gefärbte Flamme, dessen Lösung sich im Zerstäuber (*S*) befand. In der Bunsenflamme hingen gleich über der Spitze des Flammenkerns zwei Platinplatten (*P* und *P'*), welche als Flammenelectroden dienten. Diese Platten waren durch eine Drahtleitung verbunden, in welcher sich ein Galvanometer (*G*) mit Commutator (*C*) und eine Electricitätsquelle (*E*), ebenfalls mit Commutator (*C'*) befanden.

Die Wasserluftpumpe (*P*) konnte einen Druck von 85 cm Wasser (abgelesen auf *M*) liefern. Bei allen definitiven Versuchen wurde dieser Druck verwendet.

Die Wassermasse (*W*) diente dazu, die von der Wasserluftpumpe gelieferte Luft einigermaassen mit Wasserdampf zu sättigen. Es zeigte sich, dass in dieser Weise die bei Versuchen mit ziemlich concentrirten Lösungen leicht eintretende Verstopfung der Zerstäuberöffnung durch kleine Salzkristalle zum grossen Theil beseitigt werden konnte.

Der Zerstäuber (*S*) war folgendermaassen zusammengesetzt (Fig. 2). Die äussere „Luftröhre“ (*l*) war 97 mm lang, hatte einen inneren Durchmesser von 11 mm und endete in

einer Spitze von 1,5 mm innerem Durchmesser. Durch das 30 mm lange Seitenrohr (*m*) wurde die comprimirte Luft eingeleitet, welche durch die Spitze entwich. In der Axe von *l* war die 107 mm lange „Flüssigkeitsröhre“ (*f*) mittelst eines kleinen Korkes befestigt. Diese Röhre hatte einen inneren Durchmesser von 3,5 mm und endete in einer fein ausgezogenen

Fig. 2.

Spitze von 0,6 mm innerem und 1 mm äusserem Durchmesser. Diese lag in der Mitte der Spitze der „Luft-röhre“. Das Rohr *f* war zweimal umgebogen und endete unter der Mitte von *l* in einem verticalen Rohr von 53 mm Länge. Dieses stand in einem 80 ccm haltenden Porzellan-becher (*A*), welcher die zu untersuchende Lösung enthielt. Der durch die äussere Spitze stürzende Luftstrom zog die Flüssigkeit als kleine Tröpfchen aus *A* durch die innere Spitze mit sich. Die so entstandene, mit Flüssigkeitströpfchen gemengte Luft wurde in die mittelst eines Korkes befestigte, 50 mm lange und 19 mm im Durchmesser haltende Vorlage (*V*) geführt, worin die grösseren Tröpfchen sich absetzten und durch ein kleines Rückflussrohr (*n*) zu *A* zurückgeführt wurden. Die mit feinen Tröpfchen beladene Luft wurde durch das Rohr *o* zur Kapsel (*K*) des Brenners mittelst eines kurzen Gummischlauches geführt; die Weglänge von der Vorlage bis zur Kapsel war 20 cm. Unter den genannten Umständen lieferte der Zerstäuber in der Secunde 70,5 ccm Luft und zerstäubte in einer Minute 4 ccm Flüssigkeit, welche zum allergrössten Theil durch *n* zu *A* zurückkehrte.

Die Verbindung zwischen dem Bunsenbrenner und der Gasleitung war mit einem kleinen Wassermanometer versehen. Der Gaszufluss wurde so lange regulirt, bis die Flamme gerade nicht-leuchtend aussah, in welchem Fall der Gasdruck sich gleich 6,5 mm Wasser erwies. Durch verschiedene Messungen wurde erwiesen, dass unter diesen Umständen 32 ccm Leuchtgas per Secunde in den Brenner

hineintraten. Die Flamme war dann offenbar so heiss wie möglich.

Die beiden Electrodenplatten waren je mittelst zweier dünner Platindrähte, welche durch je zwei kleine Löcher im oberen resp. unteren Theile der betreffenden Platte gezogen waren, zwischen vier an einem Holzklotze befestigten, 2 mm dicken Messingstäben eingespannt. Die Platten standen einander in einer Entfernung von 5,6 mm gegenüber. Sie waren anfangs gleich gross, bei den definitiven Versuchen war der untere Rand der einen Platte etwas abgebrannt und ihre Dimensionen waren: Breite 10,8 mm; Höhe 23,5 resp. 27 mm. Der untere Rand der Platten lag etwas oberhalb des Flammenkerns, 10 cm über der 0,9 cm grossen Oeffnung des Brenners. Die Flamme umgab symmetrisch die beiden Platten, hatte auf der Höhe derselben einen Durchmesser von etwa 2 cm und ragte etwa 9 cm über den oberen Rand der Platten empor. Der die Platten tragende Holzklotz war an einem Stativ befestigt. Die Galvanometer und Electricitätsquelle enthaltende Leitung stand mit zwei von den acht mit den Platten verbundenen Messingstäben in Contact.

Die Electricitätsquelle (*E*) bestand entweder aus einem (selten zwei) mittelst eines Rheostaten in beliebiger Weise abzuzweigenden Daniellelements, oder aus 1—40 Clarkelementen. Die electromotorische Kraft des Daniells wurde mit Hülfe eines Normalclark zu 1,14 Volt bestimmt. Die von mir benutzten Clarkelemente waren sonst wie die gewöhnlichen, die Zinksulfatlösung war aber nicht concentrirt, sondern 20-procentig. Sie hatten etwas grössere electromotorische Kraft, 1,46 Volt, als ein Normalclark (1,43 Volt), bei derselben Temperatur (22° C., Zimmertemperatur). Die vierzig benutzten Clarkelemente waren unter einander ziemlich gleich; eine ungewöhnlich grosse Abweichung vom Mittel zeigte das mit Nr. 1 bezeichnete Element, welches 1,457 Volt ergab, eine in praktischer Hinsicht jedenfalls ganz einflusslose Verschiedenheit. Der Widerstand eines Clark betrug im Mittel 155 Ohm (bei 22° C.).

Das benutzte Galvanometer besass einen Widerstand von 3600 Ohm, hatte kurze Schwingungsdauer und grosse Dämpfung, sodass die Einstellungen in kurzer Zeit (etwa 10 bis

15 Sec.) fertig waren. Die Umkehrung eines Stromes von 10^{-8} Amp. (richtiger $1,015 \cdot 10^{-8}$ Amp. im Mittel) gab eine Aenderung der Nadelstellung von 1 Scalentheil. Dieses Verhältniss änderte sich ein wenig mit der Zeit, was natürlich häufig bestimmt wurde.

Um zu ermitteln, wieviel Salz die Flamme enthält, wurden die folgenden Versuche angestellt. In das Gefäss *A* unter dem Zerstäuber wurde eine normale (d. h. 103 g per Liter haltende) Bromnatriumlösung gegossen. Die Stärke des von der Bunsenflamme ausgesandten Lichtes wurde mittelst eines gewöhnlichen Bunsenphotometers geschätzt. Sie wurde in einem beliebigen Maasse gleich 2,19 gefunden. Nachher wurde eine kleine auf einem Platindraht befestigte Salzperle von Bromnatrium in die Flamme, welche jetzt von dem Zerstäuber nur Wasser erhielt, etwa 3 cm oberhalb des unteren Flammenrandes hineingeschoben.¹⁾ Durch Regulirung der Lage dieser Salzperle konnte man schnell erreichen, dass die neue Flamme einigermaassen gleich stark wie die frühere leuchtete. Nachher liess man die Salzperle 10 Minuten in der Flamme bleiben unter steter Regulirung der Lage und Ablesung der Lichtintensität. (Eine Ablesung wurde pro Minute genommen.) Die Salzperle wurde vor und nach dem Versuch gewogen, der Gewichtsverlust war 3,5 mg. Die mittlere Lichtintensität während der 10 Minuten war 2,5. Nun wurde wieder die Stärke der von normaler Natriumlösung gespeisten Flamme bestimmt, sie war 2,13. Die Lichtstärken dieser Flamme und der Salzperlenflamme verhielten sich also im Mittel wie 216:250. Nun verhalten sich nach Hrn. Gouy²⁾ die Lichtstärken von zwei Flammen, welche, übrigens gleich, verschiedene Mengen desselben Salzes verbrauchen, sehr nahe wie die Quadratwurzeln aus den pro Zeiteinheit verbrauchten Salzmenge (wenn diese Menge nicht allzuklein ist). Ich habe mich ausserdem überzeugt, dass dies auch bei meinen Versuchen sehr nahe statt-

1) Wenn man nämlich, wie gewöhnlich, annimmt, dass der dunkle Flammenkern ein Conus ist, so treten die Salzpartikeln vom Zerstäuber im Mittel 3 cm über dem Brennerrande in den leuchtenden Theil der Flamme hinein.

2) Gouy, l. c. p. 93.

fand. So verhielten sich z. B. die Lichtstärken von Flammen, welche mit 1-normaler, $\frac{1}{4}$ -normaler und $\frac{1}{16}$ -normaler NaCl-Lösung (unter übrigens gleichen Umständen) gespeist wurden, wie resp. 1005, 496 und 256, also innerhalb der Versuchsfehler wie 4:2:1, während die in der Flamme glühenden Salztheile sich offenbar wie 16:4:1 verhielten. Viele Versuche mit anderen Na-Lösungen wurden von mir mit demselben Erfolg angestellt. In unserem vorigen Beispiel mit den Bromnatriumflammen, welche von 1-normaler NaBr-Lösung und der NaBr-Salzperle herrührten, und deren Lichtintensitäten sich wie 216:250 verhielten, standen daher die in der Zeiteinheit verbrauchten Salzmen gen im Verhältniss $216^2:250^2$. Da nun die letzte Flamme in 10 Minuten 3,5 mg NaBr verzehrte, so lieferte also der Zerstäuber in derselben Zeit zur Flamme $3,5 \cdot 216^2 / 250^2 = 2,6$ mg NaBr. Zwei andere Bestimmungen gaben die Werthe 2,7 und 2,65 mg. Im Mittel wurden also in einer Minute aus einer Normallösung (von NaBr) $0,265 / 103 = 0,257 \cdot 10^{-3}$ mg-Mol. = $0,257 \cdot 10^{-5}$ g-Mol. Salz in die Flamme hineingetrieben. Aehnliche (drei) Versuche mit Chlornatriumlösung ergaben $0,237 \cdot 10^{-5}$ g-Moleküle pro Minute. Diese sechs untereinander sehr gut übereinstimmenden Versuche zeigen also, dass aus einer Normallösung etwa $0,25 \cdot 10^{-5}$ g-Moleküle in einer Minute zur Flamme geführt wurden.

Diese Substanzmenge wurde nun in den Flammengasen vertheilt, und es erübrigt uns jetzt zu berechnen, wie viele Grammoleküle Salz in einem Liter der glühenden Gase enthalten waren. Nach dem Vorigen traten in einer Secunde in die Flamme 32 ccm Leuchtgas hinein. Leuchtgas hat im Mittel folgende Zusammensetzung in Volumenprocent:

48 Vol. H_2	(Wasserstoff)	verbrauchen	24 Vol. O_2	(Sauerstoff)
37 " CH_4	(Sumpfgas)	"	14 " O_2	"
6 " C_2H_4	(Aethylen)	"	18 " O_2	"
9 " CO	(Kohlenoxyd)	"	4,5 " O_2	"
100 Vol. Leuchtgas verbrauchen			120,5 Vol. Sauerstoff.	

Nebenbei steht nach den einfachen Reactionsformeln für vollständige Verbrennung die nach Avogadro's Gesetz für die Verbrennung erforderlichen Mengen Sauerstoff. Nach denselben Formeln berechnet man, dass aus den 100 Volumen Leuchtgas plus den 120,5 Volumen Sauerstoff $48 + 111$

+ 24 + 9 = 192 Volumen Verbrennungsproducte entstehen. Da nun die Luft aus 21 Volumprocenten Sauerstoff und 79 Proc. Stickstoff besteht (und bei der ausserordentlich kurzen Verbrennungszeit die Wirkung der Diffusion vernachlässigt werden kann), so müssen zur Verbrennung von 100 Volumen Leuchtgas $120,5/0,21$ Volumen Luft durch Strömung in die Flamme hineingeführt werden. Zur Verbrennung von den in einer Secunde zuströmenden 32 ccm Leuchtgas sind also $32 \cdot 1,205/0,21 = 183,7$ ccm Luft erforderlich. Nun liefert der Zerstäuber nach dem Vorigen nur 70,5 ccm Luft in der Secunde zur Flamme, also müssen die fehlenden 113,2 ccm, d. h. etwa anderthalb Mal so viel aus der umgebenden äusseren Luft genommen werden. Dass eine brennende Bunsenflamme etwas mehr Luft auf der äusseren als auf der inneren Seite aufnimmt, dürfte nicht eigenthümlich erscheinen, da die äussere Oberfläche viel grösser ist als die innere. Wahrscheinlich kommt noch etwas mehr Luft hinein, als was gerade zur vollständigen Verbrennung (mit nichtleuchtender Flamme) nöthig ist, wir wollen aber, da der Leuchtgaszufluss so regulirt war, dass gerade eine nichtleuchtende Flamme erschien, annehmen, dass die überflüssige Luftmenge vernachlässigt werden kann. Es verbrennen also in unserer Flamme pro Secunde 32 ccm Leuchtgas mit 183,7 ccm Luft. Aus den darin enthaltenen 32 ccm Leuchtgas und 38,6 ccm Sauerstoff entstehen durch die Verbrennung $70,6 \cdot 192/220,5 = 61,4$ ccm Verbrennungsproducte; die 145,1 ccm Stickstoff bleiben unverändert. Vor der Verbrennung ist also das Volumen der hinzutretenden Gase 215,7 ccm (pro Secunde), nach derselben 206,5 ccm. Nun sind die hinzutretenden Gase bei Zimmertemperatur (= 295° absol. Temperatur) gemessen und in der Flamme werden sie, da die Platinbleche gelbglühend erscheinen, in der Nähe derselben auf etwa 1200° C. (= 1473° absoluter Temperatur) erwärmt.¹⁾ Aus den 215,7 ccm werden also vor der Verbrennung in der Nähe der Platinelectroden $215,7 \cdot 1473/295 = 1077$ ccm nach der Verbrennung 1031 ccm. Angenommen

1) Vgl. Rossetti, Beibl. 2. p. 333. 1878. Rossetti gibt im Mittel etwa 1220° C. an.

also, dass die Gase in der Nähe der Platinbleche etwa halbverbrannt waren, so war das Volumen der in der Secunde in die Flamme eintretenden Gase in der Nähe der Platinbleche etwa 1050 ccm. In diesem Volumen verbreiteten sich nun die per Secunde hinzutretenden Salzmengen, also wenn eine Normallösung zerstäubt wurde, $0,25 \cdot 10^{-5} / 60 = 0,42 \cdot 10^{-7}$ Grammmoleküle. Die Flamme war daher in der Nähe der Platten $0,42 \cdot 10^{-7} / 1,05 = 0,4 \cdot 10^{-7}$ -normal. Diese waren die concentrirtesten von mir benutzten Flammen, die verdünntesten enthielten im allgemeinen nur $\frac{1}{256}$ so viel Salz ($= 1,6 \cdot 10^{-10}$ Grammmolekül per Liter). Natürlich geben diese Zahlen nur eine annähernd richtige Vorstellung von der Salzmenge in der Flamme. Zur Vergleichung mag erwähnt werden, dass die verdünntesten von Kohlrausch untersuchten Salzlösungen 10^{-5} Grammmolekül pro Liter enthielten, also etwa 250 bis 60000 Mal so concentrirt waren wie die jetzt von mir untersuchten Flammen.

Hr. Ebert hat eine andere Methode benutzt um die Salzmenge in der Flamme zu bestimmen.¹⁾ Ich will mit einigen Worten andeuten, warum ich diese Methode nicht benutzt habe. Hr. Ebert liess die vom Zerstäuber kommenden Luftmengen, welche Wasserstaub enthielten, durch ein an den Bunsenbrenner angesetztes Chlorcalciumrohr streichen. Dabei wurde das Wasser, sowohl das flüssige wie das gasförmige absorbt. In unserem Falle liefert der Zerstäuber von einer Normallösung pro Minute $0,25 \cdot 10^{-5}$ Grammmolekül. Da nun ein Grammmolekül einem Liter Wasser entspricht, so gab der Zerstäuber pro Minute $0,25 \cdot 10^{-5}$ Liter $= 0,25 \cdot 10^{-2}$ Kubikcentimeter Lösung. Gleichzeitig gingen $60 \cdot 70,5$ ccm Luft hindurch. Diese Luftmenge enthält, wenn sie bei 22°C . mit Wasserdampf gesättigt ist $8 \cdot 10^{-2}$ g Wasser, welches auch von einem Chlorcalciumrohr absorbt wird. Das gasförmige Wasser ist also in etwa 32 Mal so grosser Menge vorhanden als das flüssige, und man ist daher in diesem Falle in keiner Weise berechtigt, das von einem Chlorcalciumrohr absorbierte Wasser als ein Maass der vom Zerstäuber gelieferten Menge von Wassertropfen anzusehen.

1) Ebert, Wied. Ann. 34. p. 87. 1888.

Ich habe deshalb geglaubt, auf diese Bestimmungsweise bei meinen Versuchen verzichten zu müssen.

Die verwendeten Lösungen waren Normallösungen. Aus diesen wurden durch Verdünnung im Verhältniss 1 : 4 nacheinander $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{64}$ und $\frac{1}{256}$ -normalen Lösungen bereitet. Bisweilen wurde die Verdünnung noch weiter getrieben. Wenn mehrere Lösungen von demselben Salz nacheinander untersucht wurden, so fing ich immer mit destillirtem Wasser an, dann kam die verdünnteste Lösung und so weiter und zuletzt die concentrirteste. Wenn zwei verschiedene Salze nacheinander in Untersuchung kamen, so wurde der Zerstäuber dazwischen mit destillirtem Wasser ausgespült. Das Gefäss *A* unter dem Zerstäuber wurde immer mit 80 ccm Flüssigkeit gefüllt, unter welchen Umständen die Spitze des Zerstäubers 25 mm über der freien Oberfläche der Flüssigkeit lag.

Es wurde bei den Versuchen angenommen, dass immer dieselbe Menge Flüssigkeit, unter übrigens gleichen Umständen, von dem Zerstäuber geliefert wurde, unabhängig von der Concentration und der Art der Flüssigkeit. Dass diese Annahme recht gut mit der Erfahrung übereinstimmt, hat schon Gouy¹⁾ nachgewiesen. Kleine absichtliche Aenderungen im Gasdruck, im Luftdruck in dem Ballon *B* und in der Höhe der Flüssigkeit in *A*, welche grösser als die in einer Versuchsreihe vorkommenden Aenderungen waren, hatten nur einen Einfluss, welcher von der Grösse der Beobachtungsfehler war, und konnten daher keine Unregelmässigkeiten bei den Versuchen von ähnlichen Umständen herrühren. Dagegen änderte sich der Zerstäuber in uncontrolirbarer Weise mit der Zeit. Anfangs waren diese Aenderungen sehr häufig und gross, sie wurden aber allmählich, nachdem mehr Erfahrung gewonnen war, kleiner und kamen sehr selten vor. Aus diesem Grunde sind nur solche Beobachtungen als untereinander vergleichbar angesehen worden, welche unmittelbar nacheinander gemacht wurden, und bei welchen der erste und der letzte Versuch, welche mit gleicher Flüssigkeit ausgeführt wurden, innerhalb der Beobachtungsfehler

1) Gouy, l. c. p. 91.

(etwa 2 Proc.) gleiche Werthe ergaben. Man bekam also in dieser Weise die relativen Werthe für die verschiedenen in einer Reihe untersuchten Salzlösungen. Eine Reihe, bei welcher die verschiedenen Normallösungen geprüft wurden, wurde als Hauptreihe für die anderen Werthe (in Abtheilung 3) zu Grunde gelegt. Andere Versuchsreihen, welche bisweilen bis zu 25 Proc. abweichende Werthe geben konnten, wurden mit Hülfe der Beobachtung für eine Normallösung, durch einfache Proportionirung zur Vergleichbarkeit mit der Hauptreihe umgerechnet. Die Hauptreihe entsprach auch den vorhin berechneten Mengen von Salz in der Flamme. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass nachdem der Luftdruck im Ballon *B* zu 85 cm (Wasser) gewachsen und der Gasdruck regulirt war, die zu untersuchende Lösung in *A* gegossen wurde. Eine bestimmte electromotorische Kraft wurde eingeschaltet und die Differenz der Ausschläge bei Umlegen des Commutators vor dem Galvanometer abgelesen. Nachher wurde der Commutator vor der Electricitätsquelle umgelegt und dieselbe Beobachtung gemacht. Das Mittel aus diesen Beobachtungen gibt den als richtig angesehenen Ausschlag. Dieser erwies sich durch specielle Versuche als der Stromstärke proportional. Der Ausschlag ist daher ein Maass des Leitungsvermögens der Flamme, vorausgesetzt, dass man die Widerstände des Galvanometers und der Electricitätsquelle vernachlässigen kann. Eine leichte Rechnung zeigte, dass dies immer für den Widerstand der Electricitätsquelle der Fall war. Dagegen musste eine kleine (niemals 5 Proc. erreichende) Correction für den Widerstand des Galvanometers bei den am besten leitenden Flammen angebracht werden.

2. Verhältniss zwischen Stromstärke und electromotorischer Kraft.

Nach dem Vorigen wurde bei jeder Bestimmung die Richtung der electromotorischen Kraft commutirt, damit, wenn electromotorische Kräfte in der Flamme existirten, dieselben einmal verkleinernd, das andere Mal vergrössernd auf die Stromstärke wirkten. Es zeigte sich dabei, dass (bei der symmetrischen Stellung der Electroden) die elec-

tromotorische Kraft der Flamme, wenn von einer solchen die Rede sein konnte, nur einen Bruchtheil von 0,1 Volt betrug. Ferner ergab sich eine gewisse unipolare Leitung, indem die Ausschläge beim Commutiren auch bei relativ grossen electromotorischen Kräften nicht gleich blieben. Als Beispiel gebe ich folgende für 1-normale Natronlauge beobachteten Ziffern. (E = electromotorische Kraft; i = Galvanometeraussschlag, nicht corrigirt für die reine Flamme.)

$E =$	$i_1 =$	$i_2 =$	$i =$	$E =$	$i_1 =$	$i_2 =$	$i =$
0,025 Dan.	9,1	1,5	5,3	1 Clark	75	67	71
0,05 „	14,5	8,8	11,6	2 „	86	77,5	81,7
0,1 „	24,5	18,7	21,6	5 „	121	99	110
0,2 „	42	35	38,5	10 „	142	126	134
0,5 „	65,3	58,8	62,0	20 „	197	175	186
1 „	74	66,4	70,2	30 „	240	212	226
				40 „	280	248	264

i_1 ist der Ausschlag, wenn die wirkende electromotorische Kraft in der einen Richtung, i_2 wenn sie in der anderen Richtung den Strom durch die Flamme treibt. Wenn man eine electromotorische Kraft (von thermoelectrischer Natur) in der Flamme annimmt, so muss diese offenbar kleiner als 0,025 Dan. sein. Die Differenzen bei höheren electromotorischen Kräften können aber durch Annahme einer solchen electromotorischen Kraft nicht erklärt werden, sondern man muss eine unipolare Leitung oder etwas ähnliches zu Hülfe nehmen. Da es nicht meine Absicht war, diese eigenthümliche Erscheinung, worüber schon sehr viele Untersuchungen vorliegen¹⁾, näher zu studiren, so habe ich angenommen, dass die davon herrührenden Störungen auf den Mittelwerth keinen erheblichen Einfluss ausüben, und zwar um so eher, da die Abweichungen zwischen i_1 und i_2 nicht besonders gross sind, wenigstens für grössere electromotorische Kräfte. Die unten beschriebenen, in dieser Weise gefundenen Regelmässigkeiten werden a posteriori diese Behandlungsweise des Beobachtungsmaterials, wie ich hoffe, vollkommen rechtfertigen.

Die Versuche über den Zusammenhang zwischen electromotorischer Kraft und Stromstärke wurden theils mit einer Batterie von 1 bis 40 Clarks theils mit Unterabtheilungen von 1 Daniell ausgeführt. Ich gebe zuerst die Versuchs-

1) Vgl. Wiedemann, Electricität. 4. p. 888. 1885.

daten, welche mit Hülfe der Bacterie gewonnen wurden. Die Stromstärken sind in Einheiten von 10^{-8} Amp. angegeben.

Wenn kein Salz in der Flüssigkeit in *A* sich befand, so bekam man doch einen Ausschlag, welcher übrigens gleich gross war, ob die Flüssigkeit in *A* (Wasser) zerstäubt wurde oder nicht. Dieser Ausschlag rührte vermuthlich theils von kleinen Staubpartikelchen, theils von einer wahrscheinlichen electrolytischen Leitung der Flammengase her. Folgende Ausschläge wurden für diesen Fall erhalten.

<i>E</i> (in Clarks)	= 1	2	5	10	20	40
<i>i</i>	= 5,3	6,7	10,0	14,3	21,2	34

Wenn nun eine Salzlösung in den Zerstäuber hineingebracht wurde, so wuchs der Ausschlag. Es wäre aber unrichtig, diesen Ausschlag gänzlich dem Leitungsvermögen der Salzdämpfe zuzuschreiben, sondern man muss eine Correction für das Leitungsvermögen der reinen Flamme anbringen. Diese Correction habe ich in derselben Weise ausgeführt, wie sie bei der Bestimmung des Leitungsvermögens von verdünnten Salzlösungen gewöhnlich ist, indem das Leitungsvermögen des Lösungsmittels (hier der reinen, nicht salzhaltigen Flamme) von dem beobachteten Leitungsvermögen abgezogen wurde. Hier ist nun das Leitungsvermögen dem Ausschlag proportional; also wurde von dem für eine bestimmte Salzlösung erhaltenen Ausschlag der entsprechende für destillirtes Wasser abgezogen, und der Rest wurde als der für die gegebene Salzlösung eigenthümliche Ausschlag angesehen.

Es muss noch eine Bemerkung gemacht werden. Oben ist der Ausschlag für die reine Flamme angegeben. Dieser gilt aber nur, wenn kein Salz in der Zeit nächst vor der Bestimmung zerstäubt worden ist. Gleich nach dem Zerstäuben einer Salzlösung findet man etwas höhere Werthe, sodass eine unter diesen Umständen gemachte Bestimmung bis zu 2,5 mal grössere Werthe als die oben für *i* angeführten geben kann. Diese grösseren Werthe sind für verschiedene Salze verschieden und nähern sich um so mehr den oben angegebenen, je grösser die Verdünnung der Salzlösung ist. Ueber die vermuthliche Ursache dieser Erscheinung, welche in relativ geringem Grade bei den Alkalisalzen, mit

welchen wir uns zuerst ausschliesslich beschäftigen wollen, hervortritt, verweise ich auf dasjenige, was unten, das ähnliche Verhalten der Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Salze betreffend, gesagt wird. Inzwischen ist klar, dass man zur Correction des Leitungsvermögens der Flamme diese höheren Werthe benutzen muss. Ich habe daher unmittelbar nachdem die Ausschläge für eine bestimmte Salzlösung bei verschiedenen electromotorischen Kräften abgelesen waren, Wasser in den Zerstäuber gebracht und die Correctionswerthe für 40 und 1 Clark abgelesen. Da diese grösseren Werthe recht schnell abnehmen, so konnte man nicht mehr als etwa zwei Bestimmungen machen. Die Correctionswerthe für 2, 5, 10 und 20 Clarks wurden durch eine Art von Interpolation gewonnen, indem angenommen wurde, dass die Zahlen, welche das Verhältniss der richtigen Correctionszahlen zu den oben für salzfreie Flamme angegebenen ausdrücken, linear zwischen 1 und 40 Clarks sich ändern.

Nach diesen Bemerkungen gebe ich die beobachteten und corrigirten Grössen von i (in 10^{-8} Amp.) bei verschiedenen electromotorischen Kräften. Oben ist die Salzlösung angegeben, welche im Zerstäuber sich befand. Zuerst habe ich den Einfluss der Concentration ermittelt. Zu diesem Zweck habe ich eines von den bestleitenden Salzen (KJ) in sehr verschiedenen Concentrationen untersucht.

Lösung	1 n KJ		$\frac{1}{4}$ n KJ		$\frac{1}{16}$ n KJ		$\frac{1}{64}$ n KJ	
E	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$
1 Clark	530	540	250	248	117	120	53	52,2
2 "	591	616	275	284	135	139	59,9	59,9
5 "	749	734	353	360	169	174	76,1	75,8
10 "	973	1009	450	464	218	225	99,9	99,7
20 "	1319	1340	611	616	285	298	132	130
40 "	1920	(1920)	811	(811)	427	(427)	186	(186)

Lösung	$\frac{1}{356}$ n KJ		$\frac{1}{1024}$ n KJ		$\frac{1}{4096}$ n KJ	
E	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$
1 Clark	20,0	20,0	7,1	6,9	2,3	2,7
2 "	23,3	23,0	7,9	7,9	3,1	2,9
5 "	29,7	29,1	10,0	10,1	3,5	3,7
10 "	38,5	37,4	13,5	13,0	4,4	4,7
20 "	50,5	49,6	18,4	17,2	6,6	6,3
40 "	71,2	(71,2)	24,8	(24,8)	9,0	(9,0)

Die berechneten Werthe von i , welche zur Vergleichung neben die beobachteten geschrieben sind, wurden unter der Voraussetzung gefunden, dass die Ausschläge bei verschiedenen electromotorischen Kräften untereinander in demselben bestimmten Verhältnisse stehen, sodass:

$$i_{40} : i_{20} : i_{10} : i_5 : i_2 : i_1 = 1 : 0,697 : 0,526 : 0,408 : 0,323 : 0,281$$

(i_{40} bedeutet die Stromstärke, wenn 40 Clarks eingeschaltet waren u. s. w.). Wie man sieht, ist diese Bedingung sehr nahe erfüllt; die grösste Abweichung beträgt nur etwa 4 Proc. (i_{20} bei $\frac{1}{16} n$ KJ), und es ist sehr wohl denkbar, dass ein solcher Fehler bisweilen vorkommen kann, da die beiden Werthe $i_{\text{beob.}}$ und $i_{\text{ber.}}$, der letztere durch Proportionirung aus i_{40} gewonnen, Beobachtungsfehler von etwa 2 Proc. enthalten können, und ausserdem die Correctionen für die reine Flamme kleine Fehler hineinführen können. Die letztgenannten Fehler machen sich natürlich besonders bemerkbar, wenn die Correction grösser ist, als der corrigirte Werth selbst, wie in den Zahlen für $\frac{1}{4096} n$ KJ und theilweise $\frac{1}{1024} n$ KJ.

Lösung	1 n LiCl		1 n NaBr		1 n NaNO ₃		1 n NaC ₂ H ₃ O ₂	
E	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$
1 Clark	10,3	10,7	117	115	57,6	54,7	54,7	56,2
2 "	12,4	12,3	136	133	64	63	66,1	64,6
5 "	15,4	15,5	171	169	80,4	79,8	83,3	81,6
10 "	19,6	20,1	219	216	106,5	100,2	108,5	105,2
20 "	27,3	27,1	283	287	142	136	140	139,4
40 "	38,7	(38,7)	411	(411)	195	(195)	200	(200)

Lösung	$\frac{5}{6} n$ NaCl		$\frac{1}{4} n$ K ₂ SO ₄ /2		$\frac{1}{4} n$ KNO ₃		$\frac{1}{4} n$ RbCl	
E	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$
1 Clark	42,9	44,9	242	243	226	231	397	418
2 "	50,8	51,4	275	279	260	265	—	—
5 "	66,1	64,6	352	353	336	336	580	607
10 "	84,8	83	452	454	424	433	—	—
20 "	111,4	110	612	604	575	575	1054	1036
40 "	158	(158)	865	(865)	823	(823)	1487	(1487)

Unter diesen Umständen kann der procentische Fehler etwas grösser werden, die vorkommenden Differenzen zwischen $i_{\text{beob.}}$ und $i_{\text{ber.}}$ können sehr wohl aus den Beobachtungsfehlern erklärt werden. Die Beobachtungen bestätigen also voll-

kommen unsere Voraussetzung, dass die Ausschläge i_{40} , i_{20} , i_{10} , i_6 , i_2 und i_1 zu einander in einem ganz bestimmten und von der Concentration unabhängigen Verhältniss stehen. Wir werden jetzt untersuchen, ob dieses Verhältniss auch von der Natur des gelösten Salzes unabhängig ist. (Vgl. Tab. p. 32.)

Wie aus den für verschiedene Li-, Na-, K- und Rb-Salze gültigen Zahlen hervorgeht, gilt ganz allgemein, dass, wenn man schreibt:

$$i = k f(E),$$

man durch eine passende Wahl der Constante k , $f(E)$ einen und denselben Functionswerth für alle Alkalisalze bei verschiedenen Concentrationen zuertheilen kann. Dies haben wir jetzt für E -Werthe bewiesen, welche zwischen 1 und 40 Clarks (= 1,46 und 58,4 Volts) liegen.

Wir gehen jetzt zu kleineren electromotorischen Kräften über. Es dürfte zu erwarten sein, dass dieselbe Regelmässigkeit auch da obwaltet. Ein besonderes Interesse bietet dieses Gebiet, da ausserdem zu erwarten ist, dass für kleine Werthe von E und i Proportionalität zwischen diesen Grössen herrscht.

Für die reine Flamme wurde gefunden:

E (in Daniells)	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,28 (= 1 Clark)
i	0,2	0,5	1,1	2,2	3,8	4,7	5,3.

Betreffs dieser Ausschläge sind natürlich dieselben Bemerkungen, wie oben für höhere electromotorische Kräfte, zu machen.

Folgende Beispiele mögen genügen:

Lösung	$1n\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$		$1n\text{NaCl}$		$\frac{1}{4}n\text{RbCl}$		$\frac{1}{16}n\text{CsCl}$		$1n\text{LiCl}$	
E	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$	$i_{\text{beob.}}$	$i_{\text{ber.}}$
1,28 Dll.	57,9	56,2	46,2	(46,2)	397	418	299	(299)	10,7	10,7
1	55,1	54,2	44,6	44,5	387	402	279	288	10,2	10,3
0,5	48,1	48,1	42	39,6	346	358	244	256	9,0	9,2
0,2	30,0	30,1	25,8	24,7	215	224	152	160	5,4	5,7
0,1	15,8	16,0	12,4	13,2	120	119	82,4	85,5	3,2	3,0
0,05	7,9	8,0	6,2	6,6	61	60	42	43	1,7	1,5
0,02	3,3	3,2	—	—	—	—	—	—	—	—

Von den letzten Tabellen sind diejenigen für Chlorlithium, Natriumacetat und Chlorrubidium als Fortsetzungen von den oben für höhere electromotorische Kräfte gegebenen

anzusehen, die übrigen zwei sind mit dem beobachteten Werth für 1 Clark als Ausgangspunkt der Rechnung umgerechnet. Die Werthe von $f(E)$, welche für diese niederen E -Werthe benutzt sind, findet man in folgender Tabelle:

E (in Daniell)	1,28	1	0,5	0,2	0,1	0,05
$f(E)$	0,281	0,270	0,242	0,151	0,080	0,040.

Der Ausschlag ist also der electromotorischen Kraft proportional, wenn diese nicht 0,1 Daniell übersteigt, und bei 0,2 Daniell ist die Abweichung noch beinahe unmerkbar, sie beträgt nur etwa 6 Proc. Bei höheren electromotorischen Kräften ist die Abweichung sehr gross, so ist $f(E)$ für $E=1$ Clark 0,281 und für $E=40$ Clark gleich 1 anstatt resp. 1,024 und 40,96, welche Ziffern gültig wären, wenn die bei niederen electromotorischen Kräften stattfindende Proportionalität zwischen E und $f(E)$ (Ohm'sches Gesetz) auch bei höheren electromotorischen Kräften obwalten würde.

3. Leitungsvermögen der Alkalisalze in verschiedenen Verdünnungsgraden.

Nachdem wir erkannt haben, dass die in einer Flamme zufolge einer beliebigen electromotorischen Kraft herrschende Stromstärke berechnet werden kann, sobald sie für eine bestimmte electromotorische Kraft bekannt ist, so genügt es jetzt, für jedes einzelne Salz in verschiedenen Verdünnungen die Stromstärke bei einer einzigen electromotorischen Kraft zu untersuchen. Als gemeinsame electromotorische Kraft habe ich 0,2 Daniell benutzt, theils weil unter diesen Umständen das Correctionsglied für die reine Flamme einen in Procenten von der beobachteten Grösse kleineren Betrag erreicht als für höhere electromotorische Kräfte, theils weil das Ohm'sche Gesetz unter dieser Bedingung mit recht grosser Annäherung erfüllt ist, sodass man leicht die Correctionen wegen des Widerstandes des Galvanometers ermitteln kann.

Bei den Versuchen mit verschieden concentrirten Lösungen in dem Zerstäuber wurde angenommen, dass, unabhängig von der Menge und der Natur des gelösten Salzes, gleich viel Lösung in der Zeiteinheit in die Flamme hineintrat.

Mit anderen Worten, es standen unter dieser Annahme die Zahlen der in der Zeiteinheit in die Flamme hineingeführten Salzmolectüle in demselben Verhältniss wie die Concentrationen (in Grammmoleculen pro Liter) der benutzten Salzlösungen. Die Richtigkeit dieser Annahme ist schon früher von Hrn. Gouy erwiesen.¹⁾ Ausserdem sprechen dafür die oben angeführten Versuche mit NaBr und NaCl (p. 24) und andere Versuche mit verschiedenen Natriumsalzen (NaOH, NaNO₃, NaC₂H₃O₂, NaBr und NaCl), welche alle sehr nahe der Flamme dieselbe Lichtstärke ertheilten, wenn äquimolecular Lösungen derselben zerstäubt wurden. Versuche mit den beiden benutzten Lithiumsalzen (Acetat und Chlorid) ergaben ein ähnliches Resultat. Die Salze der anderen Metalle (K, Rb, Cs und Tl) gaben zu schwach leuchtende Flammen, um durch ihre Lichtstärke ein Prüfungsmittel für unsere Annahme zu ergeben. Nun ertheilen gleiche Mengen von einem Alkalimetall der Flamme gleiche Lichtstärke, unabhängig von dem negativen Radical, mit welchem das Metall in die Flamme hineingeführt wird.²⁾ Folglich wurden aus den verschiedenen äquimolecularen Lösungen gleiche Mengen Metall in die Flamme hineingeführt. Ich glaube daher, dass die oben gemachte Annahme, die von Allen, welche bisher mit dem Zerstäuber arbeiteten, gemacht wurde, vollkommen durch die Versuche gerechtfertigt wird.

Die Normallösungen wurden aus den besten zugänglichen Präparaten gemacht. Da es bei den Alkalisalzen keine Schwierigkeit bietet, durch Trocknen bei hoher Temperatur vollkommen wasserfreies und unzersetztes Ausgangsmaterial zu bekommen, so sind die Normallösungen im Allgemeinen von gewogenen getrockneten Salzen zubereitet worden. Die Lithiumsalze wurden durch Lösung von getrocknetem Carbonat in abgewogener Menge dargestellt. Die Alkalihydrate wurden mittelst Titration bestimmt. Einige von den Kaliumpräparaten enthielten, jedenfalls unschädliche, Spuren von Natrium; die Rubidium und Cäsiumchloride waren etwas mit Chlorkalium und Chlornatrium verunreinigt. Da ich von

1) Gouy, l. c. p. 91.

2) Gouy, l. c. p. 95.

den letztgenannten theuren Präparaten nur kleine Mengen besass, musste ich auf eine Reinigung derselben verzichten; die unten gegebenen Ziffern zeigen, dass die Verunreinigungen zu klein waren, um die Eigenthümlichkeiten dieser Salze zu verdecken. Die verwendeten K-, Na- und Tl-Salze waren alle sehr schön krystallisirt.

Um untereinander vollkommen vergleichbare Ziffern zu erhalten, habe ich die oben (p. 28) angegebenen Maassregeln getroffen. Für die reine Flamme war der Ausschlag 2 bis 3 (10^{-8} Amp.), welche Grösse von der beobachteten abgezogen ist. In der folgenden Tabelle steht links der Gehalt der Lösungen und oben die untersuchte Verbindung. Die Zahlen der Tabelle sind die corrigirten Stromstärken (in 10^{-8} Amp.), welche dem Leitungsvermögen proportional ist.

Gehalt	KOH	KCl	KBr	KJ	KNO ₃	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	LiCl	LiC ₂ H ₃ O ₂	TlHSO ₄
1	249	221	243	294	230	242	8,1	8,4	—
1 : 4	127	127	137	136	119	121	5,1	5,4	7,8
1 : 16	70,3	67,9	71,3	64,4	60	56,5	3,9	3,8	4,3
1 : 64	31,1	30,4	33,4	30,7	29,7	28,9	1,6	2,1	3,2
1 : 256	12,2	12,6	12,9	12,2	11,8	12,4	—	—	1,6

Gehalt	NaOH	NaCl	NaBr	NaNO ₃	NaC ₂ H ₃ O ₂	$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	NaC ₄ H ₅ O ₆	RbCl	CsCl
1	43,4	41,0	62,6	31,7	30,2	32,8	—	—	—
1 : 4	19,6	16,3	21,9	16,1	17,2	15,2	18,1	161	—
1 : 16	9,3	8,4	8,7	7,7	6,8	6,7	8,7	83,5	121
1 : 64	4,1	4,2	4,1	4,1	3,5	3,4	4,3	43,9	59,5
1 : 256	2,1	2,0	2,1	2,3	1,9	1,9	1,8	19,5	27,5
1 : 1024	—	—	—	—	—	—	—	7,7	11,7
1 : 4096	—	—	—	—	—	—	—	—	3,9

Bei diesen Zahlen ist es sehr auffallend, dass für gleiche Concentrationen alle Kaliumverbindungen beinahe gleich gut leiten, ebenso ist das Leitungsvermögen der verschiedenen Natriumverbindungen von derselben Grössenordnung und die beiden Lithiumsalze sind sehr wenig untereinander verschieden. Nimmt man das Mittel aus den Leitungsvermögen aller Kaliumverbindungen und aller Natriumverbindungen, so findet man das Leitungsvermögen für:

Kaliumverbindungen:				Natriumverbindungen:			
Gehalt	<i>i</i>	Grösste Abweichung		Gehalt	<i>i</i>	Grösste Abweichung	
1	247	+ 19	und - 10 %	1	40,3	+ 55	und - 25 %
1 : 4	128	+ 7	- 7	1 : 4	17,7	+ 24	- 15
1 : 16	65,1	+ 10	- 13	1 : 16	8,0	+ 16	- 16
1 : 64	30,7	+ 9	- 6	1 : 64	4,0	+ 7	- 15
1 : 256	12,3	+ 5	- 4	1 : 256	2,0	+ 15	- 10

Den Zahlen sind die grössten procentischen Abweichungen vom Mittel beigelegt. Diese werden im allgemeinen um so kleiner, je grösser die Verdünnung ist, obgleich die Versuchsfehler mit der Verdünnung wachsen. Bei den grössten Verdünnungen der Natriumverbindungen, wo die beobachtete Grösse von *i* nicht grösser ist als das Correctionsglied für die reine Flamme (2—3), wirken schon die Versuchsfehler, wie natürlich, so nachtheilig, dass die Abweichungen etwas grösser werden als bei der nächstgrössten Verdünnung. Es dürfte also, abgesehen von dieser unbedeutenden und wohl nur scheinbaren Ausnahme, berechtigt sein, folgenden allgemeinen Schluss zu ziehen:

Die verschiedenen Verbindungen eines Alkalimetalls (Kalium, Natrium oder Lithium) besitzen im Gaszustande ein sehr nahe gleiches Leitungsvermögen, besonders bei grossen Verdünnungen. Bei höheren Concentrationen macht sich die Individualität der verschiedenen Salze desselben Metalls etwas mehr geltend.

Besonders gross ist die Abweichung bei Bromnatrium (mehr als doppelt so gross als bei irgend einer anderen Verbindung), und überhaupt schliessen sich die Kaliumsalze näher aneinander als die Natriumsalze. Bemerkenswerth ist, dass die Bromide etwas besser leiten als die Chloride und (in der grössten Concentration) das Jodid (von K) besser als das entsprechende Bromid.

Eine weitere sehr deutliche Regelmässigkeit zeigt sich in der Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Concentration. Bei jeder Verbindung ist, wie man leicht aus der Tabelle ersieht, ein Werth von *i* sehr nahe der doppelte von dem nächstfolgenden (die grösseren Concentrationen von NaBr ausgenommen). Besonders deutlich tritt dies in den Mittelwerthen hervor, wo zufällige Abweichungen sich grösstentheils ausgleichen. Das Bromnatrium zeigt bei höheren Con-

centrationen grosse Abweichungen, weshalb ich in den untenstehenden Mittelwerthen die zwei höchsten Concentrationen davon ausgeschlossen habe. (Wie viel die Wegnahme dieser beiden Werthe bei der Berechnung der Mittelwerthe ausmacht, kann man leicht durch Vergleichung der vorigen und der folgenden Tabelle ersehen.) Neben den Mittelwerthen habe ich unter ber. Näherungswerthe geschrieben, welche im Verhältniss $1:1/2:1/4:1/8:1/16$ stehen.

Gehalt	Li	ber.	Na	ber.	K	ber.
1	8,3	11	34,9	34	247	256
1:4	5,3	5,5	17,1	17	128	128
1:16	3,9	2,8	7,9	8,5	65,1	64
1:64	1,9	1,4	3,9	4,2	30,7	32
1:256	—	—	2,0	2,1	12,3	16

Gehalt	$1/4$ Rb	ber.	$1/16$ Cs	ber.	Tl	ber.
1	161	164	121	116	—	—
1:4	83,5	82	59,5	58	7,8	10
1:16	43,9	41	27,5	29	4,3	5
1:64	19,5	20,5	11,7	14,5	3,2	2,5
1:256	7,7	10,2	3,9	7,3	1,6	1,3

Das Leitungsvermögen eines Salzdampfes nimmt nach der vorigen Tabelle sehr nahe in dem Verhältniss 1:2 zu, wenn der Gehalt im Verhältniss 1:4 wächst. Mit anderen Worten, das Leitungsvermögen ist sehr nahe der Quadratwurzel aus der Concentration proportional. Wenn man nach dieser Regel die Leitungsvermögen berechnet, so findet man bei den am besten leitenden Salzen (K-, Cs und Rb-Salze) für die grössten Verdünnungen etwas grössere Werthe als die beobachteten, d. h. das Leitungsvermögen wächst etwas schneller als proportional der Quadratwurzel aus der Concentration. Umgekehrt ist es bei den höheren Concentrationen von den am schlechtesten leitenden Salzen (Li- und Tl-Salze), wo das Leitungsvermögen etwas langsamer zunimmt als die Quadratwurzel aus der Concentration.

Eine dritte Regelmässigkeit findet man auch gleich bei der Betrachtung der vorigen Tabelle. Je grösser das Atomgewicht des Alkalimetalls, desto grösser ist die Leitfähigkeit. Nehmen wir die unter ber. stehenden angenäherten Werthe

des Leitungsvermögens für $\frac{1}{16}$ -normale Lösungen, so finden wir für:

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
Atomgewicht	7	23	39	85	133	204
Leitungsvermögen	2,5	8,5	64	82	116	5

Das Thallium passt offenbar in diese Reihe nicht hinein. Thallium steht auch in anderen Hinsichten nur halbwegs in der Gruppe der Alkalimetalle und nähert sich sehr den schweren Metallen, besonders Blei. Das Leitungsvermögen seiner Dämpfe entspricht also gänzlich seiner chemischen Stellung, und man braucht es nicht als eine Ausnahme anzusehen.

4. Leitungsvermögen der Wasserstoff- und Ammoniumverbindungen.

Im Vorigen haben wir gesehen, dass die Stromstärke in der reinen (nichtsalthaltigen) Flamme in 10^{-8} Amp. folgende Werthe annimmt.

$E = 40$	Clarks	$i = 34$	$i_{\text{ber.}} = 17,1$	Diff. = - 16,9
20	"	21,2	11,9	- 9,3
10	"	14,3	9,0	- 5,3
5	"	10,0	7,0	- 3,0
2	"	6,7	5,5	- 2,2
1	"	5,3	4,8	- 0,5
0,78	"	4,7	4,6	- 0,1
0,39	"	3,8	4,0	+ 0,2
0,156	"	2,2	2,6	+ 0,4
0,078	"	1,1	1,4	+ 0,3

Wenn man diese Ziffern mit Hülfe der oben gegebenen Verhältnisszahl der Ausschläge zu denjenigen für 40 Clarks, nämlich:

$$1 : 0,697 : 0,526 : 0,408 : 0,323 : 0,281 : 0,270 : 0,242 : 0,151 : 0,08$$

berechnet, so findet man eine Reihe, oben als $i_{\text{ber.}}$ tabellirt, welche in keiner Weise mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung zu bringen ist. Rechnet man so, wie oben, dass die beiden Reihen für niedere electromotorische Kräfte einigermassen übereinstimmen, so sind die Abweichungen für höhere electromotorische Kräfte, wie man aus der Tabelle ersieht, ziemlich nahe der electromotorischen Kraft proportional. Man kann daher den Ausschlag für die reine Flamme mit genügender Genauigkeit durch die folgende Formel ausdrücken:

$$i = kf(E) + k_1 E.$$

Wir werden später sehen, dass feste (oder flüssige) Partikelchen eine Leitung der Flamme verursachen, welche mit ziemlicher Annäherung dem Ohm'schen Gesetze folgt. Die obige Formel könnte also in folgender Weise gedeutet werden: Die reine Flamme leitet die Electricität in zweierlei Art, theils wie die (Alkali-) Salze, theils durch suspendirte nicht-gasförmige Partikelchen. Der Theil des Stromes, welcher durch die erstgenannte Leitung vermittelt wird, ist durch das Glied $k f(E)$, derjenige zufolge der nicht-gasförmigen Partikelchen durch das Glied $k_1 E$ dargestellt. Dass feste (oder flüssige) Partikelchen in der Flamme vorkommen, geht schon daraus hervor, dass sie ein, obgleich sehr schwaches, continuirliches Spectrum besitzt. Uebrigens ist es leicht, diese Leitung bedeutend zu vergrössern, wenn man den Luftzufluss aus dem Zerstäuber vermindert. Es erübrigt jetzt die Frage: wovon kann die mit der Leitung der Alkaliverbindungen analoge Leitung der Flamme herrühren? Von den in der Flamme vorkommenden vielen Verbindungen kommt wohl der Wasserdampf (HOH) in chemischer Beziehung einigen Alkaliverbindungen (KOH , NaOH etc.) am nächsten. Es wäre daher in erster Linie zu vermuthen, dass der Wasserdampf auch etwas an der Leitung theilnehmen würde. Untersuchen wir diese Vermuthung näher. Von 100 ccm Leuchtgas entstehen, wie leicht zu berechnen ist (vgl. p. 24), 134 ccm Wasserdampf vom gleichen Druck. Nehmen wir an, dass in der Nähe der Electroden nur die Hälfte des Leuchtgases verbrannt sei, so entsprechen 67 ccm Wasserdampf 100 ccm des zuströmenden Leuchtgases. Nun kommen in der Secunde 32 ccm Leuchtgas vom Atmosphärendruck in die Flamme hinein, folglich entspricht dies einem Zufluss von 22 ccm Wasserdampf per Secunde. Diese 22 ccm enthalten (bei Atmosphärendruck) sehr nahe 0,001 Grammmolecül H_2O ; in einer Minute fliesst folglich 0,06 Grammmolecül zu. Von einer Normallösung werden (vgl. p. 24) $0,25 \cdot 10^{-5}$ Grammmol. Salz pro Minute aus dem Zerstäuber mitgeführt. Die Menge von Wasserdampf in der Flamme ist also dieselbe, wie wenn eine $0,06/0,25 \cdot 10^{-5} = 24000$ -normale Wasserlösung zerstäubt würde. Es ist daher ziemlich gleichgültig, ob Wasser aus dem Zerstäuber mitgenommen wird oder nicht,

da die vom Zerstäuber gelieferte Wassermenge sich zu der aus dem Leuchtgas entstehenden wie 55,5 zu 24000 verhält. Angenommen weiter, dass das Leitungsvermögen des Wasserdampfes, wie dasjenige der Salzdämpfe, proportional der Quadratwurzel aus der Menge ist, so würde die Flamme gespeist durch eine Normallösung von Wasser im Zerstäuber (wenn kein anderes Wasser zur Flamme zugeführt würde) $\sqrt{24000} = 155$ mal schlechter leiten, als sie thatsächlich zufolge ihrem Wassergehalt thut. Dieses letzte Leitungsvermögen gibt für 0,2 Daniell eine Stromstärke von etwa $2,4 \cdot 10^{-8}$ Amp. Also würde eine zerstäubte Normallösung von Wasser, unter gleichen Umständen, eine Stromstärke von $1,5 \cdot 10^{-10}$ Amp. ergeben, also etwa $\frac{1}{600}$ des Leitungsvermögens von den am schlechtesten leitenden Alkaliverbindungen (Li-Salze) besitzen. Wenn wir daher annehmen, dass der Wasserdampf, ausser den Staubpartikeln, die Leitung der reinen Flamme verursacht, so ist jedenfalls das Leitungsvermögen des Wassers unvergleichlich viel kleiner als dasjenige der Alkaliverbindungen.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass die im destillirten Wasser vorkommenden Salze das Leitungsvermögen der reinen Flamme theilweise bedingen. Dies kann aber nicht gut der Fall sein, denn Wasserleitungswasser, welches dieselben Salze in sehr viel grösserer Menge enthält, gab zerstäubt eine Flamme, welche nur wenig (etwa 10 bis 20 Proc.) oder gar nicht besser leitete als diejenige mit destillirten Wasser. (Uebrigens ist die Leitung der reinen Flamme so gut wie unabhängig von dem Wasserzufluss vom Zerstäuber.)

Ebenso wie Wasserdampf kein merkbares Leitungsvermögen besitzt, so ist dies der Fall mit den anderen Wasserstoffverbindungen, den Säuren. Ich habe von diesen drei starke anorganische Säuren, welche voraussichtlich unter den feuerbeständigsten sind, nämlich HCl, HBr und H_2SO_4 geprüft. Ich fand folgende Ausschläge (nach Correction für die reine Flamme) gültig für 0,2 Daniell:

2-n HCl	0,33-n HBr	2n H_2SO_4
- 0,2	+ 0,1	+ 0,2

Diese Grössen fallen gänzlich innerhalb der Beobachtungsfehler, alle untersuchten Wasserstoffverbindungen haben daher kein merkbares Leitungsvermögen. Sicherlich zerfällt

H_2SO_4 (wenigstens theilweise) in der Flamme, HCl und HBr dürften aber nicht in bemerkenswerthem Grade bei dieser Temperatur zersetzt sein. Ich habe auch Versuche mit Essigsäure (4-normale) angestellt, ebenfalls mit negativem Resultat, was ja erklärlich ist, da sie in der Flamme gänzlich zu Wasser und Kohlensäure verbrennt.

Ebenso wie die Säuren verhalten sich die Ammoniumsalze, von welchen ich nur Chlorammonium (in normaler Lösung) untersucht habe. Sie zerfallen nämlich in Ammoniak, welcher verbrannt wird, und Säure, und da die Verbrennungsproducte (H_2O und N_2) ebensowenig wie die Säure die Flamme leitend machen, so muss man dieses Verhalten der Ammoniumsalze erwarten.

5. Leitungsvermögen der Verbindungen von Mg, Ca, Sr und Ba.

Während bei den Alkaliverbindungen die Flamme in äusserst kurzer Zeit ein bestimmtes und nachher unveränderliches Leitungsvermögen annimmt, zeigen obengenannte Verbindungen ein ganz anderes Verhältniss. Wenn sich in dem Zerstäuber eine Lösung dieser Verbindungen befindet, so nimmt der Ausschlag an dem Galvanometer allmählich zu, bisweilen sehr langsam, und wächst bis zu einem Grenzwert. Wenn man dann den Zufluss vom Zerstäuber unterbricht und denselben mit destillirtem Wasser ausspült, so verschwindet die Wirkung der Metallverbindung nicht wie bei den Alkalisalzen in ein paar Minuten, sondern die Leitfähigkeit der Flamme bleibt sehr gross und die Electroden können stundenlang geglüht werden, ohne dass diese Nachwirkung ausbleibt. In einigen Fällen kann man durch wiederholtes Waschen der Electroden mit Wasser die Ursache dieser Nachwirkung entfernen, bisweilen hilft auch dies nicht, sondern man muss die Electroden wiederholt mit Chlorwasserstoff waschen und dazwischen ausglühen, um die Platten in ihren ursprünglichen (reinen)¹⁾ Zustand zu versetzen. Bei diesem Waschen der Platten mit HCl wurde ein sehr aus-

1) In einigen Fällen konnte ich vor dem Waschen einen deutlichen weissen Anflug auf den Platten bemerken. Beim Ausglühen der Platten war die Flamme von der betreffenden Verbindung gefärbt (sehr deutlich bei Ba).

geprägter Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, sobald eine Baryum- oder Strontiumverbindung untersucht war. Aus allen diesen Umständen geht deutlich hervor, dass die Platten während des Versuches sich allmählich veränderten, indem sie sich mit einem festen (oder flüssigen) Körper überzogen, welcher nur sehr langsam durch Glühen verschwand oder mit Wasser gewaschen werden konnte oder sogar erst durch Behandlung mit Chlorwasserstoff zu entfernen war. Der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutet darauf hin, dass der betreffende feste Körper, welcher auf den Platten abgesetzt wird, ein Sulfid ist (bei Strontium und Baryum). Wahrscheinlich bildet sich aus den Verbindungen dieser Metalle mit Hilfe des im Leuchtgas immer vorkommenden Schwefelwasserstoffes (und Wassers) die so häufig bei hohen Temperaturen auftretende Mischung von Sulfid und Oxyd. Bei Magnesium und Calcium spielt wahrscheinlich das Oxyd allein dieselbe Rolle.

Am einfachsten verhalten sich die Magnesiumsalze. Wenn man eine Normallösung von $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$ oder $\frac{1}{2}\text{MgCl}_2$ in den Zerstäuber bringt und den Ausschlag beobachtet, so erhält man in der ersten Zeit keine andere Stellung der Galvanometernadel als für die reine Flamme. Eine electromotorische Kraft von 0,2 Daniell ergab für diese beiden Salze im ersten Augenblick nur 0,3 und 0,2 Scalenth. ($\approx 10^{-8}$ Amp.) mehr als für die reine Flamme (2 Scalenth.). Bald wächst der Ausschlag, jedoch ziemlich langsam, sodass man den Verlauf gut verfolgen kann. Zuletzt erhält man einen stationären Zustand mit einem Ausschlag von 22 Scalenth., wovon 2 auf die Wirkung der reinen Flamme kommen, also 20 von der eingeführten (auf den Electroden befindlichen) Magnesia (MgO) herrühren. Für andere electromotorische Kräfte findet man folgende (für die Wirkung der reinen Flamme corrigirte) Ausschläge.

$E = 0,1 \text{ Dan.}$	$i = 10,4$	$i_{\text{ber.}} = 10 (10^{-8} \text{ Amp.})$
0,2 "	20	20 "
0,5 "	56	50 "
1 "	103	100 "
1,28 "	123	128 "
2,56 "	257	256 "

Wie man aus den nebengeschriebenen nach dem Ohm'schen Gesetz berechneten Ausschlägen (*i* ber.) ersieht, wird dasselbe sehr nahe befolgt. Die Ausschläge sind in diesem Falle nicht so constant wie bei den Alkaliverbindungen, daher sind die vorkommenden Abweichungen erklärlich. Die an den Electrodenplatten befindlichen Magnesiapartikelchen laden sich proportional der electricischen Ladung der Platten, welche offenbar dem Potential derselben proportional ist. Da nun, wenigstens bei nicht allzu grossen Ladungen, die Menge von Magnesiatheilchen, welche sich von den Platten lösen, immer dieselbe bleibt, so wird die von den Platten in der Zeiteinheit fortgeführte Electricitätsmenge proportional der electromotorischen Kraft. Die Partikelchen werden von der Gasströmung mit in die Höhe geführt, wo die von der positiven und negativen Platte kommenden Theilchen ohne Zweifel allmählich ihre Ladungen ausgleichen. Es ist also die durch diese scheinbare Leitung fortgeführte Electricitätsmenge und daher die zu den Platten von der Electricitätsquelle strömende Electricität der electromotorischen Kraft proportional; d. h. das Ohm'sche Gesetz gilt.¹⁾

Mit 1,18-normaler Chlorcalciumlösung und 0,25-normaler Strontiumnitratlösung sind ähnliche Versuche ausgeführt; es zeigte sich, dass, im Ganzen genommen, das Ohm'sche Gesetz gültig war. Folgende corrigirte Ausschläge wurden erhalten:

für 0,25-n $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : 2$			für 1,18-n $\text{CaCl}_2 : 2$		
<i>E</i>	Dan.	<i>i</i>	0,2 Dan.	1 Dan.	ber.
0,05	"	17,5	<i>i</i> = 175		
0,2	"	70			
1	"	280 (ber. 350)	200	935	935
			225	1025	1060
			245	1112	1175

1) Diese Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für convective Entladungen kann nur so lange stattfinden, als die geladenen Partikelchen nicht von einer Electrode zu der anderen wandern, sondern auf dem Wege sich gegen entgegengesetzt geladene Partikelchen entladen. Wenn die geladenen Partikelchen zwischen den Electroden oscilliren würden, so müsste die Stromstärke viel schneller als der electromotorischen Kraft proportional wachsen. Spuren von einer solchen Wirkung scheinen bei Blondlot's Untersuchungen über die Leitung erhitzter Luft sich bemerkbar gemacht zu haben (Journ. d. phys. (2) 6. p. 124. 1887).

Bei der Chlorcalciumlösung wurden, da der Grenzwert noch nicht erreicht war, Ausschläge wechselweise für 0,2 und 1 Dan. abgelesen, und die berechneten Ziffern sind aus dem Ohm'schen Gesetz gefunden unter der Annahme, dass die Zunahme des Ausschlags regelmässig vor sich ging. Wie aus den Ziffern ersichtlich, sind die berechneten Werthe für 1 Dan. immer etwas grösser als die beobachteten, bei dem Strontiumsalz sogar um 20 Proc. Dies kommt wahrscheinlich von der wirklichen Leitung der Salzdämpfe. Da diese bei den Magnesiumsalzen verschwindet, ist dies hier nicht mehr der Fall. Bei Chlorcalcium, wo der Grenzwert recht langsam erreicht wird, ist dies sehr deutlich zu beobachten. Der Ausschlag gleich nach dem Einbringen einer 0,3 normalen CaCl_2 -Lösung war für:

0,2 Dan. 11,3 1 Dan. 22,8.

Natürlich mussten die Platten zwischen diesen Versuchen gewaschen werden. Die beiden Ausschläge folgen in keiner Weise dem Ohm'schen Gesetz, welches ein Verhältniss derselben von 1 zu 5 verlangt, während das thatsächliche wie 1 zu 2,02 ist. Vielmehr nähert sich diese Ziffer der bei den Alkalisalzen gefundenen 1 zu 1,8. Bei der Chlorcalciumflamme findet also eine zweifache Leitung statt, theils durch eine Art von Convection, theils, aber viel unbedeutender im Grenzzustande, durch eine derjenigen der Alkalisalzdämpfe ähnlichen Leitung. Bei den Strontium- und Baryumsalzen wird der Grenzwert viel schneller erreicht als bei Chlorcalcium, daher habe ich für diese Salze keine genauen Initialwerthe erhalten. Da bei diesen Salzen die Verhältnisse viel verwickelter und die Versuchsfehler grösser als bei den Alkalisalzen sind, und ausserdem die wenigen Versuche, welche man über die eigentliche Leitung des Salzdampfes anstellen kann, die Uebereinstimmung dieser Leitung mit derjenigen der Alkalisalzdämpfe andeuten, so habe ich die Untersuchungen betreffend die Salze der alkalischen Erden nicht weiter ausgedehnt. Einige Regelmässigkeiten, welche bei den Beobachtungen gefunden wurden, mögen kurz angedeutet werden. Der Grenzzustand bildete sich um so schneller aus, je höher das Atomgewicht des Metalls und je concentrirter die Lösung war. Die Stromstärke zufolge sowohl

der convectiven wie der eigentlichen Leitung scheint mit dem Atomgewicht des Metalls zu steigen.

Nach dem oben gesagten ist leicht zu verstehen, warum ich früher die Leitung der reinen Flamme in zwei Theile, eine convective und eine nach Art der Alkalidämpfe zerlegt habe.

6. Leitungsvermögen der Salze schwerer Metalle.

Ich habe die Salze (gewöhnlich die Chloride) der verschiedensten Metalle durchgemustert, um zu finden, ob die Dämpfe anderer Salze als der oben erwähnten der Flamme ein vergrössertes Leitungsvermögen ertheilen. Unter allen diesen Salzen habe ich nur zwei, nämlich Silbernitrat und Bleinitrat, gefunden, welche diese Eigenschaft in geringem aber doch messbarem Grade besitzen. Es wurden folgende Werthe beobachtet.

Für Silbernitrat ($1 n \text{ AgNO}_3$)		Für Bleinitrat ($1 n \frac{1}{2} \text{ PbN}_2\text{O}_6$)	
$E = 1$ Clark	40 Clarks	$E = 1$ Clark	40 Clarks
$i = 3,0$	9,0	$i = 2,9$	9,0

Da diese Werthe so klein sind, dass vermuthet werden könnte, dass sie von Spuren von Verunreinigungen herrührten, so habe ich zwei andere schön krystallisirte Präparate untersucht, wovon jedenfalls das eine, das Silbernitrat, zufolge der Bereitungsmethode keine merkbaren Spuren von Alkalisalzen enthalten konnte. Ich fand genau dasselbe Resultat wie vorhin. Es ist also wahrscheinlich, dass die Silber- und Bleisalze der Flamme ein sehr kleines Leitungsvermögen vertheilen. (64 Aequivalente dieser Salze wirken ungefähr so stark, wie ein Aequivalent der schlechtestleitenden Alkalisalze, d. h. der Lithiumsalze.) Da nun in chemischer Beziehung Silber recht nahe mit den Alkalimetallen und Blei mit Thallium und Baryum verwandt sind, so könnte eine solche kleine Einwirkung des Bleis und des Silbers, welche bei den anderen schweren Metallen nicht vorzukommen scheint, verständlich erscheinen.

Ich gebe unten die beobachteten und corrigirten Aus schläge für die anderen untersuchten Salze bei electromotorischen Kräften von 1 und 40 Clarks.

		1 Clark	40 Clarks
1	$n \frac{1}{2}$ CuSO ₄ , Kupfersulfat	0,2	0
1	$n \frac{1}{2}$ CuCl ₂ , Kupferchlorid	0,1	1,0
1	$n \frac{1}{2}$ ZnCl ₂ , Zinkchlorid	0	-1,0
1	$n \frac{1}{2}$ ZnSO ₄ , Zinksulfat	0,3	0
1,7	$n \frac{1}{2}$ SnCl ₂ , Zinnchlorid	0,1	0
1	$n \frac{1}{2}$ CdCl ₂ , Cadmiumchlorid	1,1	4
1	$n \frac{1}{2}$ FeN ₂ H ₈ S ₂ O ₈ , Ammoniumferrosulfat	0,8	1
1	$n \frac{1}{2}$ NiSO ₄ , Nickelsulfat	0	4
1	$n \frac{1}{2}$ CoCl ₂ , Kobaltchlorür	1,8	6
1	$n \frac{1}{2}$ MnCl ₂ , Manganchlorür	1,4	3
1	$n \frac{1}{2}$ CrCl ₃ , Chromchlorid	1,0	1,5
1	$n \frac{1}{2}$ AlN ₃ O ₉ , Aluminiumnitrat	0	1

Ich habe von jedem Metall im allgemeinen nur eine einzige Verbindung untersucht, da es sich früher herausgestellt hat, dass verschiedene Verbindungen desselben Metalls sich sehr ähnlich verhalten. Die untersuchten Cadmium- und Chromverbindungen enthielten anfangs sehr grosse Mengen von Alkalisalzen, ihre Flamme zeigte starke Natriumreaction und die Ausschläge waren für 1 Clark resp. 9 und 39 Scalentheile. Um diese Alkalisalze zu beseitigen, wurden die Lösungen der Cadmium- und Chromsalze mit Ammoniak gefällt und die Fällungen wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach zweitägigem Auswaschen wurden sie abfiltrirt und in Chromwasserstoff gelöst. Die so erhaltenen Präparate waren ohne Zweifel etwas chlorammoniumhaltig, da aber die Ammoniakverbindungen nicht leiten, so schadete diese Verunreinigung nicht. Die Flamme zeigte wohl noch deutliche Natriumreaction, das Leitungsvermögen der Flamme war aber auf einen Scalentheil für 1 Clark reducirt. Da nun ein Scalentheil in diesem Falle etwa $\frac{1}{4000} n$ NaCl oder $\frac{1}{100000} n$ KCl entspricht, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die noch übrige Wirkung der Cadmium- und Chromsalze auf einer verschwindenden und schwer zu entfernenden Spur von Alkalisalz beruht. Aehnlich ist es wohl auch der Fall mit den benutzten Mangan- und Kobaltsalzen, welche beide eine deutliche Natriumreaction in der Flamme ergaben. Die übrigen Salze gaben keine Spur von Natriumreaction, und ihre Wirkung auf die Flamme liegt gänzlich innerhalb der Versuchsfehler. Zu erwähnen ist weiter, dass die Eisen, Kobalt- und Nickelsalze ein kräftiges continuirliches Spectrum der Flamme ertheilten, ohne dass jedoch

die convective Leitung der Flamme nennenswerth vergrößert wurde.

Ich komme also zu dem Resultat, dass alle anderen (untersuchten) Salze, als diejenigen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, wozu auch Silber und Blei gerechnet werden können, der Bunsenflamme kein merkbares Leitungsvermögen ertheilen.

7. Leitungsvermögen von Mischungen.

Ich habe theils einige Versuche mit Mischungen von Natriumsalzen, theils einige mit Mischungen von Natrium- und Kaliumsalzen angestellt. Im ersten Falle ergab sich, dass eine Mischung von a Grammmoleculen NaCl mit b Grammmoleculen NaOH oder Na_2SO_4 der Flamme dasselbe Leitungsvermögen ertheilte, wie $a + b$ Grammmoleculen NaCl , was ja sehr leicht aus dem früher Gesagten zu verstehen ist, da alle Natriumsalze in äquivalenten Mengen nahezu dieselbe Wirkung ausüben.

Mehr Interesse bieten die Versuche mit Mischungen aus Kalium- und Natriumsalzen, welche ich deshalb hier anführe. Die Versuche wurden mit einer electromotorischen Kraft von 1 Daniell ausgeführt. Die angewandten Lösungen waren Mischungen aus verschiedenen Mengen Kaliumsulfat oder Chlorkalium mit $\frac{1}{36}$ -normalen Lösungen von resp. Natriumsulfat oder Chlornatrium. Das Leitungsvermögen der reinen Flamme entsprach fünf Scalentheilen, welche von den beobachteten Ausschlägen abgezogen wurden. Da die beiden Reihen sehr nahe gleiche Werthe ergaben, was ja nach dem Vorigen zu erwarten war, so habe ich bei den Berechnungen das Mittel aus den beiden Reihen mit dem für beide Fälle berechneten identischen Werth verglichen. Ausserdem habe ich die Resultate in 10^{-8} Amp. und auf eine electromotorische Kraft von 0,2 Daniells umgerechnet. Die Resultate sind folgende:

		Ausschlag $A = \frac{1}{2}\text{SO}_4$	Ausschlag $A = \text{Cl}$	Mittel	i in 10^{-8} Amp. für 0,2 Dil.	$i_{\text{ber.}}$
$\frac{1}{36}$	NaA	7,8	7,5	7,7	4,8	—
$\frac{1}{36}$	KA	2,3	2,3	2,3	1,4	—
$\frac{1}{36}$	KA + $\frac{1}{36}$ NaA	8,6	7,9	8,3	5,2	5,3
$\frac{1}{36}$	KA	7,6	8,0	7,8	4,9	—
$\frac{1}{36}$	KA + $\frac{1}{36}$ NaA	11,9	11,1	11,5	7,2	6,8
$\frac{1}{36}$	KA	21,3	23,3	22,3	13,9	—

		Ausschlag		Mittel	i in 10^{-8} Amp. für 0,2 Dan.	$i_{\text{ber.}}$
		$A = \frac{1}{2} \text{SO}_4$	$A = \text{Cl}$			
$\frac{1}{3\frac{1}{2}}$	KA + $\frac{1}{3\frac{1}{2}}$ NaA	18,7	21,1	19,4	12,1	12,8
$\frac{1}{6\frac{1}{2}}$	KA	51,0	54,6	52,8	32,9	—
$\frac{1}{9\frac{1}{2}}$	KA + $\frac{1}{9\frac{1}{2}}$ NaA	—	41	41	25,6	27,2
$\frac{1}{16}$	KA	108	102	105	65	—
$\frac{1}{3\frac{1}{2}}$	KA + $\frac{1}{3\frac{1}{2}}$ NaA	84,8	84,5	84,7	53	53,1

Die in der vierten Columne stehenden Zahlen sind aus denen der dritten Columne durch Multiplication mit $65/105$ berechnet. Das Leitungsvermögen einer von $\frac{1}{16} n$ Kalisalz-lösung gefärbten Flamme ist nämlich bei 0,2 Dan. durch die Stromstärke $65 \cdot 10^{-8}$ gekennzeichnet (vgl. p. 36). Die unter $i_{\text{ber.}}$ stehenden Ziffern sind unter der Annahme gefunden, dass die beiden in der Flamme gemischten Salzdämpfe Electrolyte sind, welche ein gemeinsames Ion besitzen. In Bezug auf den Gang der Rechnung verweise ich auf ähnliche Berechnungen über in Wasser gelöste Electrolyte.¹⁾ Dabei wurde auch angenommen, dass die betreffenden Kali- und Natronverbindungen in äusserster Verdünnung ein nahezu gleiches moleculares Leitungsvermögen besitzen. Wenn auch diese Grösse etwas, aber nicht sehr viel, variirte, so übte dieser Umstand keinen nennenswerthen Einfluss auf das Ergebniss der Rechnung aus. Die Rechnungen stimmen genügend gut mit der Erfahrung überein. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die bei der Rechnung gemachten Voraussetzungen sich der Wirklichkeit recht nahe anschliessen.

Andere Versuche betrafen das eigenthümliche Verhalten von Bromnatrium in höheren Concentrationen. Es ist sehr wahrscheinlich, wie wir später zeigen, dass alle Natriumsalze in der Flamme in Natron und Säure umgesetzt werden. Es findet also ein Gleichgewichtsverhältniss zwischen den vier Gasen HBr, HOH, NaBr und NaOH statt. Wenn man die Menge von HBr in der Flamme vergrösserte, so würde die Menge von NaBr auf Kosten der Menge von NaOH wachsen. Es wäre möglich, dass NaBr besser leitete als NaOH, und da der Procentgehalt an NaBr mit zunehmender Concentration wächst, so würden concentrirte Lösungen von NaBr besser leitende Flammen als entsprechende NaOH-Lösungen geben. In äusserster Verdün-

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 1. 1890.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLII.

nung wäre aber das NaBr so gut wie vollkommen in nicht-leitendes HBr und NaOH zersetzt, also würden dann NaBr und NaOH gleich gut leitende Flammen ergeben. Wenn diese Erklärungsweise zutreffen würde, so müsste aber eine NaBr-Lösung eine besser leitende Flamme geben, wenn HBr sich darin befände, als wenn dies nicht der Fall wäre. Die Versuche ergaben:

$E = 0,2$ Daniell.	Lösung	$\frac{1}{13}$ NaBr	$i = 9,2$ Scalentheile.
		$\frac{1}{13}$ NaBr + $\frac{1}{12}$ HBr	9,4
		$\frac{1}{13}$ NaBr + $\frac{1}{12}$ HBr	9,3
		$\frac{1}{13}$ NaBr + $\frac{1}{12}$ HBr	9,6

Die beobachtete Vergrößerung des Leitungsvermögens ist so klein, dass sie innerhalb der Versuchsfehler fällt, und diejenige, welche wir zu erwarten hätten, ist viel grösser.

Dies erkennt man am leichtesten an einem numerischen Beispiel. Wenn wir annehmen, dass in der von einer Normallösung herrührenden Flamme die Hälfte des NaBr in NaOH und HBr zerfallen wäre, so würden wir für diesen Fall aus der Gleichgewichtsgleichung:

$(\text{Menge HBr}) \times (\text{Menge NaOH}) = \text{Constante} \times (\text{Menge HOH}) \times (\text{Menge NaBr})$
für die constante Grösse — $\text{Constante} \times (\text{Menge HOH})$ den Werth $\frac{1}{2}$ erhalten. Nehmen wir nun $\frac{1}{13}$ -normale NaBr-Lösung, so finden wir aus derselben Gleichung, dass in diesem Falle 88 Proc. des NaBr in NaOH und HBr zersetzt sind. Ebenso finden wir, dass, wenn $\frac{7}{12} n$ HBr zugesetzt wird, nur etwa die Hälfte (45 Proc.) des NaBr zerfällt. Ebenso also, wie $1 n$ NaBr die Flamme anderthalbmal besser leitend macht als $1 n$ NaOH, so müsste $\frac{1}{13} n$ NaBr + $\frac{7}{12} n$ HBr die Flamme auch etwa anderthalbmal besser leitend machen als $\frac{1}{13} n$ NaOH oder, was dasselbe ergibt, $\frac{1}{13} n$ NaBr allein. Ähnliche Resultate bekommt man auch für andere Annahmen über die Grösse der Zersetzung von NaBr in der von einer Normallösung gelieferten Flamme. Da wir nun thatsächlich durch Zusatz von $\frac{7}{12} n$ HBr keine merkbare Aenderung der Leitfähigkeit bekommen, so ist unser Versuch, in der oben angeführten Weise die Abweichungen des NaBr in concentrirteren Lösungen zu erklären, unhaltbar.¹⁾

1) Diese Beweisführung könnte natürlich leicht etwas strenger gehalten werden. Da sie aber nur ein negatives Resultat ergibt, habe ich es vorgezogen, sie nur kurz anzudeuten.

Wir haben oben angedeutet, dass vielleicht der Wasserdampf in der Flamme in äusserst geringer Menge electrolytisch dissociirt ist und dadurch die Leitung der reinen Flamme zum Theil verursacht. Unter diesen Umständen kann man die Richtigkeit der oben benutzten Correctionsweise für die Wirkung der reinen Flamme in Zweifel ziehen. Wahrscheinlich werden die corrigirten Werthe durch die benutzte Behandlungsweise etwas zu klein. Da es aber äusserst schwer wäre, mit Hülfe unserer jetzigen mangelhaften Kenntnisse über die Grösse des Leitungsvermögens in unendlicher Verdünnung für HOH (vgl. weiter unten) die unserer Hypothese von der electrolytischen Leitung entsprechende Correction zu ermitteln, so habe ich die für flüssige Electrolyten verwendete Correctionsweise benutzt. Dies habe ich um so eher gethan, als durch diese einfache Behandlungsart die Uebersichtlichkeit bewahrt wird. Auf die Berechnungen über den Einfluss der electromotorischen Kraft auf die Stromstärke würde übrigens die angedeutete Aenderung der Correction voraussichtlich keinen bedeutenden Einfluss ausüben. Jedenfalls muss man den grösseren Ziffern, bei welchen die Correction unbedeutend ist, grössere Bedeutung zuschreiben als den kleineren.

8. Electromotorische Erregung durch die Flamme.

Da die meisten oben erwähnten Versuche für eine electrolytische Leitung der Salzdämpfe sprechen, habe ich auch untersucht, ob ein Strom zwischen zwei verschiedenen in die Flamme eingetauchten einander berührenden Metallen entsteht. Dies ist wirklich der Fall. Da die Flamme für die meisten Metalle zu heiss war, konnte ich nur die schwer schmelzbarsten verwenden, nämlich ausser Platin auch Nickel und Eisen. Die electromotorische Kraft wurde, in gewöhnlicher Weise, nach der Poggendorff'schen Methode gemessen. Der Strom ging immer vom Eisen oder Nickel zum Platin durch die Flamme, also genau wie wenn die Flamme eine Salzlösung gewesen wäre. Dies letzte gilt aber nur, wenn die beiden eingetauchten Platten auf beiden Seiten von der Flamme umspült werden. Stand die eine Platte (Fe oder Ni) am Rande der Flamme, sodass nur die eine Seite

des Metalls von der Flamme berührt wurde, so waren die Störungen so gross, dass eine Umkehrung der Stromesrichtung vorkommen konnte. Umgekehrt wurde die electromotorische Kraft sehr stark vergrössert, wenn man die Platinplatte an den Rand der Flamme stellte. Um die Fehlerquellen so weit wie möglich zu beseitigen, wurden Bestimmungen bei drei Lagen der Platten in der Flamme ausgeführt. Erst wurden die Electroden so geschoben, dass die Axe der Flamme in ihre Mitte fiel. Nachher wurden die beiden Electroden so unsymmetrisch wie möglich zu den beiden Seiten gestellt, ohne dass die Flamme aufhörte, die beiden Platten zu umgeben. Das Mittel aus diesen drei Bestimmungen wurde genommen. Es wurde gefunden:

Für Fe Pt.		Für Ni Pt.	
in Flamme von:		in Flamme von:	
1 n NaCl	0,47 Dan.	1 n KOH	0,27 Dan.
1 n $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	0,43 "	1 n $\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,25 "
1 n KOH	0,44 "	1 n LiC ₂ H ₃ O ₂	0,23 "
Mittel 0,45 Dan. = 0,51 Volt.		Mittel 0,25 Dan. = 0,29 Volt.	

Da die Eisen- und Nickelplatten etwas dicker waren als die Platinplatte, und dies vielleicht einen Einfluss haben konnte, so untersuchte ich die Potentialdifferenz zwischen einer dickeren und einer dünneren Platinplatte. Dieselbe wurde im Mittel gleich 0,02 Dan. gefunden, eine Grösse, welche innerhalb der Versuchsfehler liegt. Der Strom ging durch die Flamme von der dünnen zu der dicken Platte, wie es auch von früheren Beobachtern gefunden ist.¹⁾ Die oben angegebenen Potentialdifferenzen Fe|Pt und Ni|Pt sind also eigentlich etwas zu vergrössern. Dies hat aber keinen Einfluss auf unseren Schluss, dass die Salzdämpfe enthaltende Flamme sich wie ein Electrolyt verhält in Bezug auf die Potentialdifferenz zwischen darin eingetauchten verschiedenartigen Metallplatten, indem diese Potentialdifferenz von demselben Zeichen und derselben Grössenordnung ist, wie bei den wässerigen Electrolyten. Uebrigens hat Hankel schon vor über dreissig Jahren nachgewiesen, dass die Alkoholflamme sich in dieser Beziehung wie ein Electrolyt verhält.²⁾

1) G. Wiedemann, Electricität. 4. p. 897. 1885.

2) Hankel, Pogg. Ann. 108. p. 148. 1859. G. Wiedemann, Electricität. 4. p. 879. 1885.

9. Zusammenstellung.

Wir wollen jetzt sehen, zu welchen Schlüssen wir durch die oben erwähnten Beobachtungen geführt werden. Wir haben zwei verschiedene Arten von Leitung zu betrachten gehabt, eine convective (von festen oder flüssigen Partikelchen herrührende) und eine für die Salzdämpfe eigenthümliche. Die charakteristischen Merkmale für die convective Leitung, welche am ausgeprägtesten bei den Magnesiumsalzen hervortritt, sind folgende. Sie fängt im allgemeinen nicht an, sobald der Salzdampf in die Flamme hineinkommt und hört nicht auf, wenn der Salzdampf aus der Flamme verschwindet, sondern sie nimmt allmählich von Null an zu während des Einblasens von Salzlösung, wächst zu einem Maximum, um dann langsam abzunehmen, nachdem der Zufluss der Salzlösung aufgehört hat. Sie wird offenbar nicht primär von den Salzdämpfen hervorgerufen, sondern ist eine Folge von der Wegführung der Ladung durch kleine feste (oder flüssige) Partikelchen, wahrscheinlich aus Oxyden und Sulfiden bestehend, welche aus dem Salz entstehen und eine Zeit lang an den Platten haften bleiben, wie es in einigen Fällen nachgewiesen ist (besonders für Ba- und Sr-Verbindungen). Diese Leitung folgt mit ziemlich grosser Annäherung dem Ohm'schen Gesetz, was nur dadurch erklärlich wird, dass die kleinen geladenen Partikelchen nicht zwischen den Electroden oscilliren, sondern sich durch Begegnung mit entgegengesetzt geladenen Partikelchen (von der anderen Electrode) neutralisiren. Diese Art von Leitung kommt allein bei den Magnesiumsalzen vor, ist vorherrschend bei den Salzen von Ca, Sr und Ba, und findet sich nur spurenweise neben der eigentlichen Dampfleitung bei den Alkaliverbindungen (vgl. p. 31). Ausserdem kommt sie in der Leitung der reinen Flamme vor.

Von ganz anderer Natur ist die eigentliche Leitung der Salzdämpfe. Sie tritt gleich ein, sobald der Salzdampf in die Flamme hineinkommt und hört gleichzeitig mit dem Verschwinden desselben aus der Flamme auf. Sie ist also als eine wesentliche Eigenschaft des Salzdampfes anzusehen. Sie folgt dem Ohm'schen Gesetz nur bei sehr niederen elec-

tromotorischen Kräften, bis zu etwa 0,2 Volt, und weicht dann sehr stark von demselben ab. Es findet aber eine grosse Regelmässigkeit für alle Salzdämpfe statt, indem die Stromstärken bei zwei verschiedenen electromotorischen Kräften in demselben Verhältniss stehen, unabhängig von der Natur des Salzdampfes. Bei niederen electromotorischen Kräften gilt, wie gesagt, das Ohm'sche Gesetz, welches bekanntlich, streng genommen, nur für die Metalle und nicht für die Electrolyte, wegen der eintretenden Polarisation, Geltung hat. Indessen haben die Untersuchungen von Clark¹⁾ und in letzter Zeit die von Poincaré²⁾ erwiesen, dass in Electrolyten bei sehr hohen Temperaturen infolge der Diffusion der Zersetzungsproducte keine Polarisation eintritt. A fortiori muss dieser Umstand sich bei den glühenden Gasen geltend machen. Es ist daher die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für die Dampfleitung bei niederen electromotorischen Kräften kein Hinderniss für die Annahme, dass diese Leitung electrolytischer Natur sei.

Dass das Ohm'sche Gesetz bei höheren electromotorischen Kräften nicht gültig ist, kann von zwei verschiedenen Umständen herrühren. In erster Linie kann man an folgende Möglichkeit denken. Das Ohm'sche Gesetz bei den Electrolyten verlangt, dass die Ionen in dem umgebenden Mittel einen Reibungswiderstand erfahren, welcher ihrer Geschwindigkeit genau proportional ist. Dies könnte bei den wässrigen Electrolyten sehr wohl der Fall sein, da sogar bei dem wohl selten vorkommenden Potentialabfall von 1 Volt pro Millimeter die Geschwindigkeit der Ionen nur einen Bruchtheil von einem Millimeter (pr. Sec.) erreicht³⁾, eine Grösse, welche wahrscheinlich gegen die Geschwindigkeit der Molecüle vollkommen verschwindet. Dies braucht aber nicht für die von uns untersuchten Gase der Fall zu sein.

Um dies besser zu beurtheilen, müssen wir uns einen Begriff über die Geschwindigkeit der Gasionen bilden. Zu

1) Clark, Phil. Mag. (5) 20. p. 37. 1885.

2) Poincaré, Compt. rend. 110. p. 950. 1890.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 206. 1879. G. Wiedemann, Electricität 2. p. 966. 1883.

diesem Zwecke benützen wir die von Nernst¹⁾ abgeleitete Beziehung zwischen Diffusionscoefficient und Beweglichkeit der Ionen, sowie die von Loschmidt gefundenen Gesetze für die Grösse des Diffusionscoefficienten der Gase. Nach Loschmidt²⁾ ist der Diffusionscoefficient (k) für Kohlensäure gegen Luft bei 0° C. und 760 mm Druck.

$$k = 0,05123 \frac{(\text{Meter})^2}{\text{Tag}} = 0,142 \frac{\text{cm}^2}{\text{Sec.}}$$

Der Diffusionscoefficient ist nach Nernst unter übrigen gleichen Umständen umgekehrt proportional dem Reibungswiderstande, welchen die Moleküle bei ihrer Bewegung erleiden. Nach Loschmidt ist weiter der Diffusionscoefficient eines Gases gegen Luft der Quadratwurzel aus dem Moleculargewicht des Gases nahezu proportional. Diese Regelmässigkeit, welche rein empirischer Art ist, können wir als gültig annehmen, so lange die Moleculargewichte nicht sehr verschieden sind von den Moleculargewichten der von Loschmidt untersuchten Gase. Um also einen mit Kohlensäure, dessen Moleculargewicht 44 ist, vergleichbaren Electrolyt zu nehmen, berechnen wir die Verhältnisse für Kalihydrat, dessen Ionen die Moleculargewichte $K = 39$ und $OH = 17$ haben. Die Reibungswiderstände bei der Bewegung von K und OH in Luft verhalten sich zu denjenigen von CO_2 in Luft resp. wie $\sqrt{39/44}$ und wie $\sqrt{17/44}$. Wenn wir also annehmen, dass dissociirtes Kalihydrat gegen Luft diffundirt, so wird der Diffusionscoefficient:

$$\frac{2}{\sqrt{39/44} + \sqrt{17/44}} \cdot 0,142 = 0,182 \frac{\text{cm}^2}{\text{Sec.}}$$

Die treibende Kraft ist nämlich in diesem Falle verdoppelt, herrührend sowohl von dem Partialdruck (den Bewegungen) des Ions K wie des Ions OH , und die Reibung ist gleich der Summe der Reibungen für K und OH .³⁾ Dies gilt bei 0° C. und Atmosphärendruck; bei einer anderen Temperatur T (absolut) ist nach Loschmidt der Diffusionscoefficient (für dissociirtes KOH):

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 613. 1888.

2) Loschmidt, Wien. Ber. Abth. 2. 62. p. 476. 1870.

3) Nernst, l. c. p. 621.

$$k_1 = 0,182 \frac{T^2}{(273)^2}.$$

Nun ist weiter nach einer von Nernst entwickelten Formel:

$$k_1 = 1,121 \cdot 10^{-4} p_0 \frac{2uv \text{ cm}^2}{u+v \text{ Sec.}},$$

wo p_0 den Druck von 1 Grammmolekül Gas in 1 ccm darstellt (in Kilogramm per cm^2); also $p_0 = 23080 T/273$.¹⁾ Durch Einführung dieser Grösse bekommen wir (für dissociirtes KOH bei der absoluten Temperatur T und Atmosphären-druck):

$$k_1 = 0,182 \frac{T^2}{(273)^2} = 5,17 \frac{T}{273} \frac{1}{\frac{1}{u} + \frac{1}{v}}.$$

Hier sind u und v die von Kohlrausch für verschiedene Ionen bestimmte Leitungsvermögen (in S.-E.). Nun ist $v = 1,5 u$, wo u auf K und v auf OH Bezug hat, da nach dem Vorigen $u:v = \sqrt{17}:\sqrt{39} = 1:1,5$. u und v sind nämlich die Geschwindigkeiten, welche K und OH annehmen, wenn sie durch dieselbe Kraft getrieben werden, also den Reibungswiderständen umgekehrt proportional. Berechnen wir u und v aus der oben gegebenen Formel mit Einführung von $T = 1200 + 273$, so bekommen wir:

$$u = 0,316, \quad v = 0,478.$$

Zur Vergleichung mag angeführt werden, dass in wässriger Lösung bei 18°C. die Leitungsvermögen für K und OH nach Kohlrausch sind:

$$u = 48 \cdot 10^{-7} \quad v = 141 \cdot 10^{-7}.^2)$$

Nun beträgt die Geschwindigkeit von K -Ionen in wässriger Lösung (bei 18°C.), wenn der Potentialfall 1 Dan. per mm ist, 0,058 mm per Sec. Weiter sind diese Geschwindigkeiten der Grösse von u proportional, folglich ist die Geschwindigkeit (h) von K -Ionen in der Flamme (bei 1200°C.) gleich:

$$h = \frac{0,316}{48 \cdot 10^{-7}} \cdot 0,058 \frac{\text{mm}}{\text{Sec.}} = 382 \frac{\text{cm}}{\text{Sec.}}.$$

1) Nernst, l. c. p. 616.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 183. 1879. Nach neueren Ansichten sind die Zahlen $u = 59 \cdot 10^{-7}$ und $v = 152 \cdot 10^{-7}$ richtiger, da aber dies keinen Einfluss auf unsere Berechnungen hat, so habe ich die älteren Ziffern un geändert gelassen.

Da in dem vorliegenden Fall die Electroden 5,6 mm voneinander entfernt sind, so wird, wenn als Stromquelle 1 Dan. benutzt wird, der Potentialabfall 5,6 Mal kleiner und daher die Geschwindigkeit der Ionen, welche dem Potentialabfall proportional ist, nur 68 cm per Sec. Die entsprechende Zahl für OH ist 102 cm per Sec. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit dem Potentialfalle proportional wächst, würde bei den höchsten von mir benutzten electromotorischen Kräften (40 Clark = 51 Dan.) die Geschwindigkeit folgende Werthe erreichen:

$$h = 3470 \text{ cm per Sec.}, \quad h_1 = 5200 \text{ cm per Sec.}$$

Als Vergleich mag der Maxwell'sche Mittelwerth für die Geschwindigkeit der Luftmoleküle bei 1200° C. dienen. Dieser beträgt 103800 cm in der Sec., ist also unvergleichlich viel grösser als die Geschwindigkeiten der Ionen.

Obwohl die oben berechneten Zahlen für die Geschwindigkeit der Ionen wegen der Anwendung der von Loschmidt bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen Regelmässigkeiten auf sehr hohe Temperaturen nicht sehr genau sein können, so dürften sie doch als Grundlage für die unten angestellten Betrachtungen dienen können.

Wir wollen jetzt die Grenzen bestimmen, welche die Ionengeschwindigkeiten erreichen können, ohne dass das Ohm'sche Gesetz verletzt wird. Wir benutzen dabei den von Stefan¹⁾ abgeleiteten Ausdruck für die von einer Art Kugeln (die Ionen) an eine andere Art von Kugeln (die Moleküle der Verbrennungsgase) abgegebene Bewegungsgrösse, wenn die beiden Arten von Kugeln im selben Raum sich geradlinig bewegen, wie man es von den Molekülen der Gase annimmt. Es seien in der Raumeinheit n_1 Kugeln der ersten Art (Ionen) mit den Geschwindigkeitscomponenten $\xi_1 + u_1$, η_1 und ζ_1 , und n_2 Kugeln der zweiten Art (Moleküle der Verbrennungsgase) mit den Componenten $\xi_2 + u_2$, η_2 und ζ_2 , so ist die relative Geschwindigkeit der beiden Systeme:

$$r' = \sqrt{(\xi_1 - \xi_2 + u_1 - u_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2}$$

und die von den Kugeln erster Art an die Kugeln zweiter Art abgegebene Bewegungsgrösse W :

1) Stefan, Wien. Ber. Abth. II. 65. p. 355. 1872.

$$W = \pi s^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sum n_1 n_2 r' (\xi - \xi_1 + u_1 - u_2),$$

wo s die Summe der Radien zweier Kugeln der beiden Arten, m_1 und m_2 die Massen derselben Kugeln sind. Σ bedeutet doppelte Summirung nach n_1 und n_2 .

Schreiben wir der Einfachheit halber $\xi_1 - \xi_2 = \xi$, $u_1 = u$ (die Geschwindigkeit der Ionen zufolge electrischer Kräfte) und $u_2 = 0$ (die Moleküle der Verbrennungsgase werden durch keine äusseren Kräfte verschoben), so ist ξ in unserem Falle die relative Geschwindigkeit eines von uns betrachteten Ions zu der eines Molecüls des umgebenden Gases in der Richtung der x -Axe, welche mit der Stromrichtung zusammenfällt, für den Grenzfall, dass die Stromstärke unendlich klein wird ($u = 0$). Setzen wir für diesen Fall $r' = r$ und entwickeln nach dem Taylor'schen Satz:

$$\sqrt{x+h} = \sqrt{x} + \frac{h}{2\sqrt{x}} - \frac{h^2}{8\sqrt{x^3}} + \frac{h^3}{16\sqrt{x^5}} - \frac{5}{128} \frac{h^4}{\sqrt{x^7}} + \dots,$$

so haben wir hierin $\sqrt{x} = r$ und $h = 2\xi u + u^2$ einzuführen. Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned} W = \pi s^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sum n_1 n_2 r & \left\{ (\xi + u) + \left(\frac{3}{2} \xi u^2 + \frac{u^3}{2} + \xi^2 u \right) \frac{1}{r^2} \right. \\ & - \left(\xi^3 u^2 + 2\xi^2 u^3 + \frac{3}{2} \xi u^4 + \frac{u^5}{4} \right) \frac{1}{2r^4} \\ & + \left(\xi^4 u^3 + \frac{3}{2} \xi^3 u^4 + \frac{3}{4} \xi^2 u^5 + \frac{7}{8} \xi u^6 + \frac{1}{8} u^7 \right) \frac{1}{2r^6} \\ & \left. - \frac{5}{8} (\xi^5 u^4 + 3\xi^4 u^5 + \dots) \frac{1}{r^8} + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Wir haben hier die Reihenentwicklung bis zur sechsten Potenz von u verfolgt. Nun lässt sich diese complicirte Reihe höchst bedeutend vereinfachen. Es ist nämlich:

$$\sum n_1 n_2 r \xi = 0,$$

da für dasselbe r ebenso viel positive wie gleich grosse negative Werthe von ξ existiren. Aus demselben Grunde sind alle Glieder:

$$\sum n_1 n_2 r^b \xi^{2a+1} = 0,$$

wo a und b ganze Zahlen sind. Weiter wird:

$$\sum \frac{n_1 n_2}{r^b} \xi^2 = \sum \frac{n_1 n_2}{r^b} \eta^2 = \sum \frac{n_1 n_2}{r^b} \zeta^2 = \frac{1}{3} \sum n_1 n_2 r^{2-b}$$

und ebenfalls:

$$\begin{aligned}\sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \xi^4 &= \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \eta^4 = \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \zeta^4 = 3 \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \xi^2 \eta^2 \\ &= 3 \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \xi^2 \zeta^2 = 3 \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \eta^2 \zeta^2 = \frac{1}{3} \sum \frac{n_1 n_2}{r^{1+b}}. \quad 1)\end{aligned}$$

Durch Einführung dieser Abkürzungen findet man:

$$W = \frac{m_1 m_2}{n_1 + n_2} \sum n_1 n_2 r \left\{ \frac{1}{3} u + \frac{1}{15} \frac{u^3}{r^2} - \frac{1}{8} \frac{u^5}{r^4} + \dots \right\}.$$

1) Diese Formel wird sehr einfach folgendermaassen abgeleitet. Halten wir uns zu einem bestimmten Werth r der relativen Geschwindigkeit, so sind für diesen r -Werth alle Richtungen der relativen Geschwindigkeit gleich stark repräsentirt. Daraus folgt zuerst, dass:

$$\sum \xi^4 = \sum \eta^4 = \sum \zeta^4 \text{ und}$$

$$\sum \xi^2 \eta^2 = \sum \xi^2 \zeta^2 = \sum \eta^2 \zeta^2.$$

Suchen wir jetzt das Verhältniss $\sum \xi^4 : \sum \xi^2 \eta^2$. Zu diesem Zwecke zerlegen wir die Sphäre mit dem Radius r in ringförmige Schnitte um die ξ -Axe, und setzen:

$$\xi = r \cos \vartheta;$$

$$\eta = r \sin \vartheta \cos \varphi.$$

Das Flächenelement wird:

$$dA = r \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \text{ Folglich wird:}$$

$$\sum \xi^4 : \sum \xi^2 \eta^2 = \int_0^\pi \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi : \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin^3 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi,$$

$$\int_0^\pi \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \int_0^\pi \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{4\pi}{5}.$$

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi,$$

$$\int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin^3 \vartheta d\vartheta = \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta - \int_0^\pi \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{3} - \frac{4}{5} = \frac{2}{15}.$$

Folglich:

$$\int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin^3 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{4}{15} \pi \text{ und } \sum \xi^4 : \sum \xi^2 \eta^2 = 3.$$

Dies gilt für jedes beliebige r . Folglich ist es für eine Summe, worin r wechselnde Werthe hat, auch gültig und die obenstehende Formel richtig.

Fig. 3.

Alle gerade Potenzen von u sind verschwunden. Wenn nun u gegen r sehr klein ist, so kann man alle Glieder ausser dem ersten vernachlässigen, sonst nicht. Zur näheren Erläuterung nehmen wir ein paar numerische Beispiele. Wenn $u = \frac{1}{10} r$, so wird das zweite Glied (B) nur $\frac{1}{500}$ vom ersten Glied (A) und das dritte Glied (C) $\frac{3}{320000}$ von A . Wenn $u = \frac{1}{2} r$, wird $B = \frac{1}{20} A$ und $C = \frac{3}{312} A$. Im ersten Falle können wir daher die höheren Potenzen von u vollkommen vernachlässigen. Erst wenn u ungefähr den halben Werth von r erreicht, beträgt die Correction, welche von den höheren Potenzen herrührt, eine merkbare Grösse (etwa 5 Proc.).

Kehren wir jetzt zu unserem Beispiel, glühende KOH-Dämpfe, zurück. Die grösste Geschwindigkeit der Ionen, welche bei den Versuchen vorgekommen sein kann, fanden wir gleich 52 m in der Sec. (für OH bei 40 Clarks). Die relative Geschwindigkeit r der OH-Ionen zu den Moleculen des umgebenden Mediums (die Verbrennungsgase) ist:

$$1038 \sqrt{\frac{29}{27,1} + \frac{29}{17}} = 1730 \text{ m pro Sec.},$$

wenn wir das mittlere Moleculargewicht der Verbrennungsgase zu 27,1 aus den oben (p. 26) gegebenen Daten berechnen (29 ist das mittlere Moleculargewicht der Luft). u ist also hier nur etwa $\frac{1}{33}$ von r , und es ist daher nicht wohl möglich, dass W merkbar von der Proportionalität mit u abweichen kann. Wenn aber die verlorene Bewegungsgrösse (W) der Geschwindigkeit (u) der Ionen proportional ist, so will dies nichts anderes sagen, als dass der Reibungswiderstand gegen die Bewegung der Ionen ihrer Geschwindigkeit proportional bleibt, d. h. dass das Ohm'sche Gesetz gilt.

Man könnte vielleicht einwenden, dass, obgleich die mittlere relative Geschwindigkeit 1730 m pro Sec. ist, doch einige Combinationen vorkommen, wo die relative Geschwindigkeit 100 m pro Sec. nicht erreicht. Da indessen in diesen Fällen W nicht besonders grosse Werthe annimmt und diese eben nach dem Maxwell'schen Gesetz nur ausserordentlich selten vorkommen, so dürfte dieser Einwand kein Bedenken gegen die Richtigkeit unserer Schlussfolgerung erwecken können. Ebenso wenig dürfte der Umstand, dass der Werth 52 m pro Sec. nur annähernd richtig ist, bedenklich erschei-

nen. Dies um so weniger, da die oben beobachteten Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz schon bei etwa 100 mal kleineren electromotorischen Kräften (0,5 Dan.) und Geschwindigkeiten der Ionen sehr beträchtlich sind.

Die Vorstellungen, welche wir über die Natur der Electricitätsleitung in den Gasen angenommen haben, sind also mit der Thatsache unvereinbar, dass diese Leitung wirklich nicht dem Ohm'schen Gesetz folgen sollte.

Wir müssen uns daher entschliessen, die beobachtete Abweichung für eine scheinbare zu erklären. Bei der Ableitung des Ohm'schen Gesetzes wird angenommen, dass in dem leitenden Electrolyten gleich viele Electricität transportirende Theile (Ionen) sich befinden, unabhängig von der Grösse des Potentialabfalles. Wenn z. B. bei grösseren Potentialabfällen weniger Ionen in dem Electrolyt befindlich wären, als bei niederen, so müsste, da theils die Stromstärke dem Product von Geschwindigkeit und Anzahl der Ionen, theils die Geschwindigkeit dem Potentialabfalle proportional ist, die Stromstärke langsamer als der electromotorischen Kraft proportional wachsen. Es gibt nun viele früher beobachteten Umstände, welche andeuten, dass diese Annahme mit der Wirklichkeit übereinstimmt. So fand Hittorf, dass die Grösse der Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz von der Vertheilung der Flammengase abhängig ist und unter Umständen sehr unbedeutend werden kann.¹⁾ Noch wichtiger ist folgende Beobachtung von Giese.²⁾ Er setzte in eine Flamme zwei Electrodenpaare hinein, das eine über dem anderen. Wenn dann das obere Paar mit einer Electricitätsquelle und einem Galvanometer verbunden und ein Strom durch das untere Paar geleitet wurde, so war der Ausschlag des Galvanometers um so kleiner, je grösser die Stärke des Stromes zwischen den unteren Electroden war. Es verhält sich also als ob der untere Strom aus der Flamme die Electricität transportirenden Theilchen (Ionen) ausscheiden würde und diese nicht momentan durch Zerfall von

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 233. 1869.

2) Giese, Wied. Ann. 17. p. 256. 1882. Wiedemann's Electricität 4. p. 875. 1885.

nicht-dissociirten Moleculen ersetzt werden würden.¹⁾ Daher sind die Flammengase ärmer an Ionen beim Vorübergehen an den oberen Electroden, wenn die Ionen vorher theilweise durch den unten gehenden Strom ausgeschieden sind, als wenn dies nicht der Fall ist. Aus diesem Grunde erklärt auch Giese die beobachteten Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz für nur scheinbar.

Als Beispiel wollen wir den folgenden Fall untersuchen. Nehmen wir an, dass die ausgeschiedenen Ionen nicht merkbar ersetzt werden, und dass eine electromotorische Kraft von 1 Dan. zwischen den bei unseren Versuchen benutzten Electroden wirkt. Wenn die Flammengase vertical hinaufströmen, so braucht, bei dem Durchmesser der Flamme von 2 cm, 1 l von den Flammengasen, welche Menge per Secunde zuströmt, $\frac{1}{120}$ Sec., um an den 2,7 cm hohen Platten vorbei zu streichen. Da für eine Stromquelle von 1 Dan. die Geschwindigkeit der Ionen (K) etwa 68 cm in der Sec. beträgt und der Abstand der Platten 0,56 cm ist, so werden offenbar alle die Ionen, welche zwischen den Platten sich befinden, in $\frac{1}{120}$ Sec. zur Seite geführt.²⁾ Mit anderen Worten, die Flammengase zwischen den Platten würden, wenn sie am oberen Rande derselben heraustreten, vollkommen nicht-leitend sein. Dies trifft natürlich nicht ein, denn schon früher ist der Potentialabfall durch die veränderten Concentrationsverhältnisse in der unmittelbaren Nähe der Electroden vermindert worden, wodurch auch die Geschwindigkeit der Ionen (K) kleiner ausfällt als oben angenommen wurde. Inzwischen ist ersichtlich, dass diese veränderten Concentrationsverhältnisse theils bei sehr kleinen Stromstärken verschwindend klein ausfallen, theils bei electromotorischen Kräften, die unter 1 Dan. liegen, schon einen merklichen Einfluss haben müssen. Dies stimmt gut mit der oben gemachten Erfahrung überein, dass die ersten merkbaren Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz bei etwa 0,2 Dan. auftreten. Man sieht auch leicht, dass, wenn wir die richtige Ursache gefunden haben,

1) Einige Umstände (vgl. Abth. 2) deuten darauf hin, dass bei unseren Versuchen der Ersatz nahezu vernachlässigt werden kann.

2) Das andere Ion OH wird noch anderthalb mal schneller ausgeschieden.

die Abweichung vom Ohm'schen Gesetz bei um so niedrigeren electromotorischen Kräften auftreten muss, je näher die Electroden aneinander stehen, und je grösser ihre Höhendimensionen sind. Da also unsere Hypothese noch experimentell sehr leicht bestätigt werden kann, stehen wir hier von einer weiteren Discussion derselben ab.

Alle anderen untersuchten Eigenschaften der Salzdämpfe lassen sich einfach durch die Annahme einer electrolytischen Dissociation derselben erklären. Zuerst will ich die electromotorische Kraft eines aus Flammengasen und zwei metallisch verbundenen verschiedenen Metallplatten (Pt und Fe oder Pt und Ni) zusammengesetzten Elementes nennen, welche von demselben Zeichen und derselben Grössenordnung ist, wie wenn die Flammengase electrolytisch leitende Lösungen wären. Von den drei Metallen ist Platin am meisten negativ, danach kommt Nickel und zuletzt Eisen, genau wie bei den Electrolyten.

Der Umstand, dass verschiedene Verbindungen desselben Metalls gleich gut leiten, ist auch leicht mit der Annahme einer electrolytischen Dissociation zu vereinigen. Wenn das Salz merkbar dissociirt ist, und, wie wir gefunden haben, die Säure des Salzes keine merkbare Leitungsfähigkeit oder eine Leitungsfähigkeit von der Ordnung derjenigen des Wasserdampfes besitzt, so muss ein Gleichgewichtsverhältniss entstehen, wo, infolge der grossen Menge von anwesendem Wasserdampf, das Salz beinahe vollständig in Säure und Basis zersetzt wird. Es verhält sich ganz einfach so, als ob das Wasser und die Säure des Salzes zwei ungefähr gleich starke Säuren wären, unter welchen Umständen das in grossem Ueberfluss vorkommende Wasser (vgl. p. 42) die Säure des Salzes so gut wie vollkommen verdrängen muss, wie dies leicht aus der Theorie der electrolytischen Dissociation abgeleitet werden kann.¹⁾ Wenn wir also verschiedene Kalisalze in die Flamme hineinführen, so entsteht doch immer das Hydrat und die nichtleitende Säure (falls sie nicht weiter zerfällt). Es ist daher kein Wunder, dass die verschiedenen Kaliumsalze sehr nahe gleich gut leiten.

Wir kommen also zu dem Schlusse, dass die leitenden

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 1. 1890.

Verbindungen in der Flamme die Oxydhydrate der betreffenden Metalle sind. Es entsteht dann die Frage, ob diese Hydrate wohl bei der hohen Temperatur der Flamme existiren können. Was die schweren Metalle betrifft, so wird man wohl diese Frage verneinen müssen, ihre Verbindungen sind aber Nichtleiter, und sie kommen daher nicht in Betracht. Die Hydrate der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium können, soweit bisher bekannt ist, die höchsten vorkommenden Hitzegrade aushalten, ohne merkbar zersetzt zu sein. Dasselbe ist der Fall mit Barythydrat, dagegen können Calciumhydrat und nach einigen Angaben Strontiumhydrat durch Rothglühhitze entwässert werden. Diese Angaben betreffen aber den Fall, dass kein Wasserdampf in beträchtlicher Menge anwesend ist. Das letzte trifft bei unseren Versuchen nicht zu, und dies ändert bedeutend die Verhältnisse, sodass es wohl denkbar ist, dass in der Bunsenflamme sowohl Calcium- als Strontiumhydrat, wenigstens zum grossen Theil, bestehen können, obgleich die Rothglühhitze überschritten ist. Was das Wasser selbst betrifft, ist es bei den von uns benutzten Temperaturgraden nicht merkbar zerfallen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den übrigen drei leitenden Körpern, Thallium, Blei und Silber. Von den Hydraten dieser Metalle dürfte man nicht gut annehmen können, dass sie, wenn auch grosse Wassermengen in Dampf- form anwesend sind, bei höheren Temperaturen existiren können. Betreffs des Thalliums haben wir auch gesehen, dass es nicht seinen Platz unter den Alkalimetallen einnimmt, sondern viel schlechter leitet, als man vermuthen müsste, wenn man es für ein regelmässiges Alkalimetall hielte. Silber- und Bleiverbindungen leiten nur äusserst wenig. Welche Körper bei den Thallium-, Silber- oder Bleihaltigen Flammen die Rolle des Leiters übernehmen, ob die Oxyde oder die Sulfide oder Spuren der unzersetzten Salze, kann aus unseren bisherigen Erfahrungen wohl kaum ermittelt werden.

Wir haben oben gesehen, dass, obgleich verschiedene Verbindungen eines Metalls sehr nahe gleich gut leiten, doch, besonders bei grösseren Concentrationen, die Individualität

des angewandten Salzes etwas hervortritt. Sehr deutlich zeigte sich dies bei Bromnatrium. Durch eigene Versuche mit diesem Salz bei Anwesenheit von Bromwasserstoff wurden wir zu dem Schlusse geführt, dass die Massenwirkung der Spaltungsproducte (NaOH und HBr) nicht gut dieses Resultat verursachen kann. Man könnte sich vielleicht diese Abweichungen folgendermaassen zurechtlegen. Das Salz kommt in kleinen Wassertröpfchen in den untersten Theil der Flamme hinein. Zuerst verdunstet das Wasser und erst später wird das Salz verflüchtigt. Die Salzdämpfe bilden daher wahrscheinlich im ersten Moment kleine abgesonderte Gasmassen, in welche der Wasserdampf hineindiffundirt und das Salz sehr schnell zersetzt. Es wäre ja denkbar, dass, bei der grossen Geschwindigkeit der Flammengase, noch nicht alle Salzmoecüle zersetzt sind, wenn sie zwischen den Electroden auftreten, und dies könnte um so leichter eintreffen, je mehr Salzmoecüle nebeneinander liegen, das heisst, je mehr Salz in den Tröpfchen vorhanden ist oder je concentrirter die Lösung im Zerstäuber ist. Dieser störende Umstand ist jedoch von relativ geringer Bedeutung.

Wir kommen jetzt zu der Frage nach der Veränderung der Leitfähigkeit mit dem Concentrationsgrade. Wie wir oben mit grosser Regelmässigkeit in allen untersuchten Fällen gefunden haben, ist die Leitfähigkeit auffallend nahe der Quadratwurzel aus der Concentration proportional. Ein ähnliches Verhältniss finden wir bei den schwachen Säuren in wässriger Lösung, was ja auch von der Dissociationstheorie verlangt wird. Wenn also unsere Substanzen in den Flammengasen sehr wenig dissociirte Körper wären, so würde ihr Verhalten in dieser Beziehung vollkommen regelrecht sein. Um dies zu beurtheilen, suchen wir den Dissociationsgrad annähernd zu bestimmen. Aus den oben berechneten Werthen für das Leitungsvermögen von K und OH in der Bunsenflamme geht hervor, dass die moleculare Leitfähigkeit μ_{∞} (in äusserster Verdünnung) von vollkommen dissociirtem KOH bei 1200° C.

$$\mu_{\infty} = u + v = 0,316 + 0,478 = 0,794 \text{ (S. E.)}$$

beträgt. Bei den angegebenen Dimensionen des Leiters (25,2 . 10,8 qmm Querschnitt und 5,6 mm Länge) würde

eine Flamme vom Gehalt 1 unter Einwirkung einer electromotorischen Kraft von 1 Volt eine Stromstärke von $0,794 \cdot 1,06 \cdot 25,2 \cdot 10,8 / 0,0056 = 40900$ Ampère ergeben.¹⁾ Daher würde eine electromotorische Kraft von 0,23 Volt (= 0,2 Daniell) bei einer Concentration der Flamme von $1,6 \cdot 10^{-10}$ (Zerstäubung von $\frac{1}{256}n$ Lösung) die Stromstärke $0,23 \cdot 40900 \cdot 1,6 \cdot 10^{-10} = 15,05 \cdot 10^{-7}$ Amp. liefern, wenn vollkommene Dissociation obwalten würde. Nun erhält man thatsächlich eine Stromstärke von $1,23 \cdot 10^{-7}$ Amp. Es sind also $1,23 / 15,05 = 0,082$ Theile des KOH dissociirt.²⁾ Dies ist, wenn wir die Caesium- und Rubidiumsaldämpfe ausnehmen, der am meisten dissociirte Salzdampf, welcher untersucht worden ist. Wenn der Dissociationsgrad sehr klein ist, so muss nach der Gleichgewichtsgleichung:

$$x^2 = k \cdot V(1 - x)$$

(wo x = Dissociationsgrad, k = Dissociationsconstante und V = Verdünnung = 1 : Gehalt), da x gegen 1 verschwindet, der Dissociationsgrad umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Concentration sein. Da nun weiter das Leitungsvermögen eines Electrolyten gleich dem Product von Concentration und $x \cdot \mu_\infty$ ist, so muss, da μ_∞ constant bleibt, das Leitungsvermögen der Quadratwurzel aus der Concentration proportional sein.

Was μ_∞ betrifft, so sollte dasselbe nach der Loschmidt'schen Regel um so geringer werden, je grösser das Atomgewicht des Metalls ist. Wenn wir nach dieser Regel wie oben μ_∞ berechnen, so finden wir für:

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$\mu_\infty =$	1,26	0,92	0,82	0,72	0,67.

1) Hierbei wird die kleine Correction wegen der Biegung der Stromlinien vernachlässigt.

2) Der oben verwendete Werth von μ_∞ ist noch mit $\sqrt{29,27,1}$ zu multipliciren, da das mittlere Moleculargewicht der Verbrennungsgase 27,1 beträgt, während das oben berechnete μ_∞ für die Bewegung der Ionen in Luft (mittl. Mol.-Gew. = 29) gilt. In demselben Verhältnisse wird natürlich der Werth für den Dissociationsgrad vermindert. Ausserdem ist dieser Werth um 6 Proc. zu vergrössern wegen der Abweichung vom Ohm'schen Gesetz, welche für 0,2 Dan. etwa 6 Proc. erreicht. Wir bekommen daher $\mu_\infty = 0,82$ und den Dissociationsgrad (für $\frac{1}{256}$ KOH) = 0,084, welche Ziffern wir später verwenden werden.

Hierbei ist zu bemerken, dass aus den Untersuchungen von Kohlrausch hervorgeht, dass bei den flüssigen Electrolyten keineswegs μ_{∞} abnimmt, während das Atomgewicht des Metalls zunimmt, sondern eher das Gegentheil eintritt. Da nun unsere Vorstellungen über den Vorgang der Leitung in Gasen und Flüssigkeiten gleichartig sind, so ist es wohl kaum wahrscheinlich, dass bei den Salzdämpfen die Werthe von μ_{∞} so stark mit steigendem Atomgewicht abnehmen, wie es die obige Rechnung ergibt. Da indessen eine consequente Durchführung der Berechnungsweise, welche wir eingeschlagen haben, wohl der Zuhülfenahme von mehr oder weniger willkürlichen Annahmen über die Grösse von μ_{∞} vorzuziehen ist, so habe ich den Dissociationsgrad für die anderen Verbindungen in genau derselben Weise berechnet, wie oben für KOH, und finde für Flammen, welche durch Zerstäubung von $1/256$ -normalen und 1-normalen Lösungen entstehen, folgende Werthe:

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$1/256$ n	0,0042 ¹⁾	0,012	0,084	0,15	0,23
1 n	0,00014	0,00083	0,0065	0,010 ²⁾	0,016 ³⁾

Bei den untersuchten Caesium- und Rubidiumverbindungen erreicht der Dissociationsgrad so hohe Werthe, dass die oben abgeleitete Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Quadratwurzel aus der Concentration nicht mehr gilt. Anstatt dessen wächst das Leitungsvermögen schneller als der Quadratwurzel proportional, wie es die Theorie verlangt. Um dies deutlich zu zeigen, habe ich aus dem Leitungsvermögen für $1/256$ -normale Lösung diejenigen für nächstliegende Concentrationsgrade berechnet und mit den gefundenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	RbCl.		CsCl		
Gehalt	gef.	ber.	gef.	ber.	ber. ₂
1 : 64	43,9	40,7	59,5	58,7	59,6
1 : 256	19,5	(19,5)	27,5	(27,5)	(27,5)
1 : 1024	7,7	8,9	11,7	12,0	11,7
1 : 4096			3,9	4,7	4,4

1) Ausschlag für 0,2 Dan. gleich 0,95 angenommen (= 0,5 . 1 . 9. vergl. p. 36).

2) Ausschlag für 0,2 Dan. gleich 322 angenommen (= 2 . 161).

3) Ausschlag für 0,2 Dan. gleich 484 angenommen (= 4 . 121).

Die Uebereinstimmung ist so gut als man erwarten kann. Besonders kommt für CsCl der berechnete Werth dem beobachteten äusserst nahe. Es ist offenbar, dass man umgekehrt aus den Abweichungen von der Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Quadratwurzel aus dem Gehalt den Dissociationsgrad berechnen kann. Man bekommt um so genauere Werthe, je grösser diese Abweichungen sind. Führen wir diese Rechnung für CsCl aus, so finden wir den Dissociationsgrad gleich etwa 0,275 für $\frac{1}{256}$ -normale Lösung. Die unter Annahme dieses Dissociationsgrades berechneten Ziffern stehen unter ber._2 geschrieben. Unter dieser Voraussetzung wird der Dissociationsgrad für 1:4096-n CsCl 0,70; wir sehen also, dass bei diesen grossen Verdünnungen jedenfalls einer von den untersuchten Salzdämpfen recht nahe an den Grenzzustand, vollkommene Dissociation, gekommen ist.

Aus der oben gemachten Annahme, dass die bei niedriger Temperatur gefundenen Regelmässigkeiten der Gasdiffusion auch bei der Temperatur der Glühhitze obwalten, haben wir den Dissociationsgrad für die aus einer $\frac{1}{256}$ -normalen CsCl-Lösung stammenden CsCl-Dämpfe gleich 0,23 berechnet. Aus dem direct beobachteten Leitungsvermögen lässt sich dieser Dissociationsgrad zu 0,275 ermitteln. Diese Uebereinstimmung ist viel besser als wir erwarten könnten, und es ist wohl kein Zweifel, dass wir dieselbe zum Theil dem Zufalle verdanken.¹⁾ Diese Rechnung wurde hauptsächlich durch den neulich gemachten Einwand veranlasst²⁾, dass unsere

1) Es verdient wohl bemerkt zu werden, dass der oben berechnete Werth des Dissociationsgrades von dem benutzten Temperaturwerth unabhängig ist. Denn nach p. 56 ist $\mu_\infty = u + v$ der absoluten Temperatur proportional und dasselbe ist der Fall mit dem Volumen, in welchem 1 Grammmolecul Salzdampf sich befindet (vgl. p. 27). Bei der Berechnung des Dissociationsgrades geht die eine dieser Grössen in den Nenner, die andere in den Zähler ein (vgl. p. 66). Zwei Correctionen, welche schwer zu berechnen sind, aber in entgegengesetzter Richtung wirken und nicht all zu erheblich sein dürften, seien noch erwähnt. Die eine wäre wegen der Biegung der Stromlinien zwischen den Electroden, die andere wegen der nach vollständiger Verbrennung überschüssigen Luft in der Flamme, einzuführen.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 20. p. 446. 1890. Vgl. weiter unten.

Kenntnisse über die Beweglichkeit der Molecüle in Gasen und Flüssigkeiten und über die Grösse des Leitungsvermögens wässriger Lösungen ein ausserordentlich viel grösseres Leitungsvermögen als das beobachtete bei den Gasen verlangt, wenn wir annehmen, dass in beiden Fällen die electrolytische Dissociation Ursache der Leitung sei. Jedenfalls lehrt die Rechnung, dass diese Behauptung absolut unhaltbar ist.

Die Abweichungen, welche bei den wenig leitenden Lithium- und Thalliumsalzen vorkommen, können vielleicht in derselben Weise gedeutet werden, wie diejenigen bei Bromnatrium.

Die oben angeführten Versuche mit Mischungen von Kalium- und Natriumverbindungen lassen sich auch leicht berechnen unter der Annahme, dass die Dämpfe Electrolyte mit einem gemeinsamen Ion sind. Wie wir oben gefunden haben, ist das gemeinsame Ion wahrscheinlich Hydroxyl (OH).

Wir kommen daher zu dem Schlusse, dass die hier untersuchten Eigenschaften der Salzdämpfe sich alle, mit Ausnahme der Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz, leicht ableiten lassen, wenn man annimmt, dass die Dämpfe electrisch dissociirt sind. Der Dissociationsgrad ist viel kleiner als für andere untersuchte Electrolyte in gleicher Verdünnung, was ganz einfach davon herrührt, dass eine so kleine Zersetzung bei flüssigen Electrolyten in wässriger Lösung kaum sicher festgestellt werden könnte. Die Grössenordnung der Dissociationsconstanten (berechnet aus den Daten für $1/256$ n-Lösungen) wird durch folgende Ziffern dargestellt:

LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$2,9 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$

Da aber sehr häufig die Ansicht ausgesprochen worden ist, dass die Leitung der Salzdämpfe von convectiver Natur sein könnte, wollen wir zum Schluss nachweisen, inwiefern diese Hypothese mit unseren Erfahrungen vereinbar ist. Eine convective Leitung kommt bei den Flammen von Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryumverbindungen vor, rührt aber nicht von gasförmigen Producten her und kann also nicht gut als eine Leitung der Dämpfe rubricirt werden.

Die Annahme von einer convectiven Leitung durch Gaspartikelchen, welche sich an den Electroden laden und entladen, würde zuerst sehr schwer mit unseren anderweitigen Erfahrungen, dass Gase nicht electrisch geladen werden können, zu vereinbaren sein. Weiter müsste man wohl annehmen, dass, die entladenden Theile mögen gasförmig sein, oder nicht, die Stromstärke proportional der electromotorischen Kraft oder noch schneller wachsen würde (vgl. p. 45). Der Ausweg, welcher sich bei der Annahme electrolytischer Leitung in der Ansicht, dass die Dissociation nicht momentan vor sich geht, zur Erklärung der Abweichung vom Ohm'schen Gesetz darbietet, kann kaum in modificirter Form bei der Annahme convectiver Leitung benutzt werden. Man würde vielleicht die electromotorische Kraft der Platineisen- und Platinnickelelemente in der Flamme bei einer convectiven Leitung derselben erklärlich machen können, aber jedenfalls nicht so ungezwungen wie mit der oben benutzten Annahme. Es wäre auch schwer zu verstehen, warum die verschiedenen Verbindungen eines Metalls ungefähr gleich gut durch Convection leiten, ebenso warum die chemischen Eigenschaften und die Atomgewichte der Metalle einen so ausgeprägten Einfluss haben. Dagegen stehen die chemischen Eigenschaften der Electrolyte, wie es von den wässrigen Lösungen bekannt ist, im engsten Zusammenhange mit ihrem Dissociationsgrad.

Die Erklärung der Veränderlichkeit des Leitungsvermögens mit der Concentration würde aber für eine Convectionshypothese die grösste Schwierigkeit bieten. Denn die convectiv leitenden Partikelchen, welche von den Salzen herühren, müssten doch wohl in ungefähr doppelter Menge vorhanden sein, wenn doppelt so viel Salz in die Flamme gebracht wird, oder, mit anderen Worten, die Leitfähigkeit müsste wenigstens in erster Annäherung dem Salzgehalt direct proportional sein. Dies wird aber in entschiedenster Weise durch die Versuche verneint.

Alle unsere Erfahrungen über die Leitung der Salzdämpfe (wenn nicht feste oder flüssige Theilchen sich daraus ausscheiden) weisen also die Convectionshypothese zurück.

Zuletzt will ich nebenbei auf eine nicht uninteressante

Analogie aufmerksam machen. In den Säuren CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH und CCl_3COOH (Essigsäure und ihre Chlorsubstitutionsproducte) steigen die Gewichte der negativen Ionen von der einen zur nächstfolgenden mit dem Betrage 34,5. Gleichzeitig wächst, nach Ostwald¹⁾, der Logarithmus der Dissociationsconstante von einer Säure zur nächstfolgenden mit einer annähernd constanten Grösse nämlich resp. 1,94, 1,52 und 1,37 (die absoluten Werthe sind 0,25—5, 0,19—3, 0,71—2 und 0,08). Ebenso nimmt in den (gasförmigen) Hydraten LiOH , NaOH und KOH , das Gewicht des positiven Ions von einem Hydrat zum nächstfolgenden um die Grösse 16 zu (absolute Werthe 7, 23 und 39 resp.). Der Logarithmus der Dissociationsconstante steigt gleichzeitig mit ungefähr gleichen Werthen 1,19 und 1,71 (absolute Werthe 0,19—15²⁾, 0,38—14 und 0,09—12 resp.). Eine zweite ähnliche Reihe bilden die positiven Ionen von KOH , RbOH und CsOH . Die Differenzen für die Gewichte sind resp. 46,3 und 47,3 (absolute Werthe 39, 85,3 und 132,6), und für den Logarithmus der Dissociationsconstante 0,56 und 0,40 (absolute Werthe 0,09—12, 0,65—12 und 0,05—11).

10. Bemerkungen über die Resultate der Arbeiten von Herren J. J. Thomson und E. Wiedemann und H. Ebert betreffend die electriche Leitung heisser Dämpfe.³⁾

Die beiden erwähnten Untersuchungen führten ihre Verfasser zu untereinander sehr verschiedenen und von den oben abgeleiteten sehr abweichenden Schlüssen.

Ich will hier kurz die wahrscheinliche Ursache dieses Umstandes andeuten und fange dabei mit der Abhandlung der Herren E. Wiedemann und Ebert an.

Die Versuche dieser beiden Physiker wurden auch mit nach der Gouy'schen Methode gefärbten Flammen ausgeführt. In anderen Hinsichten war aber die Versuchsanord-

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 176. 1889.

2) Wegen der grossen Veränderlichkeit der Dissociationsconstante für LiOH , habe ich dieselbe aus den Beobachtungen für 1 n und 1/100 n Lösung berechnet, und das geometrische Mittel daraus benutzt.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 20. p. 358 und 441. 1890. E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. 35. p. 237. 1888.

nung sehr verschieden von der oben beschriebenen. So wurden nur sehr hohe electromotorische Kräfte benutzt, und was vielleicht noch mehr die von meinen abweichenden Resultate veranlasst hat, die Electroden scheinen nicht sehr warm gewesen zu sein. Darauf deutet besonders der Umstand, dass dieselben, welche für gewöhnlich aus millimeterdicken Platindrähten mit Endkugeln von 2 mm Durchmesser bestanden, bisweilen gegen andere Metalle, unter anderem Quecksilber, oder sogar gegen befeuchtetes Fliesspapier vertauscht wurden. Dass unter diesen Umständen die Entladung disruptiver Natur war, dürfte kaum befremden, da die den Electroden nächstliegenden Gaspatrien nicht stark erwärmt waren. Wenn aber eine gewöhnliche Leitung (durch Electrolyse oder Convection) stattfand, so müsste man erwarten, dass, bei der niederen Temperatur der Electroden, welche wohl Condensationen veranlassten, und bei den hohen electromotorischen Kräften (wenigstens 200 Volt), der convective Theil eine sehr grosse Rolle gespielt hat. Bei 200 Volt wurde auch gefunden, dass durch Zerstäubung von $\frac{1}{3}$ -normaler Chlorkaliumlösung der Galvanometeraussschlag nur etwa verdoppelt wurde (der Ausschlag für reine Flamme als Einheit), während bei meinen Versuchen (0,2 Dan.) der 100-fache Ausschlag durch 1-normale Lösung hervorgerufen wurde, obgleich der von mir verwendete Zerstäuber etwas schwächere Wirkung gehabt zu haben scheint. Ausserdem haben die Herren E. Wiedemann und Ebert bei ihrer Anwendung von relativ kalten Electroden mit grossen Schwierigkeiten wegen unipolarer Leitung zu kämpfen gehabt. So kam es bisweilen vor, dass der Strom von 200 Volt electromotorischer Kraft in der einen Richtung einen Ausschlag von 4,0, in der anderen Richtung von 0,0 Scalentheilen ergab.

Die Herren E. Wiedemann und Ebert haben, wie gesagt, diese disruptiven Entladungen und die Umstände, welche dieselben bedingen, untersucht. Die von mir ausgeführten Versuche über die Leitung der Flammen beschäftigen sich also eigentlich mit einem anderen Gebiet als die Untersuchungen der Herren E. Wiedemann und Ebert. Nur der Umstand, dass diese Gelehrten durch eine viel zu

weit gehende Verallgemeinerung die Existenz einer wirklichen Leitung, als dessen Gegensatz sie disruptive Gasentladungen¹⁾ setzen, verneinten, hat mich zu den oben genannten Bemerkungen veranlasst.

Die Versuche von J. J. Thomson sind den von mir angestellten ähnlicher. Er brachte die zu untersuchenden Körper in ein in einem Fletcher-Ofen befindliches, von Eisen und Asbest umgebenes Platinrohr, wo sie in Gasform übergingen. In dieses Rohr ragten zwei Electroden hinein, welche mit einem Galvanometer und einer Batterie von Daniellelementen verbunden waren. Die Ausschläge des Galvanometers waren sehr unstet, und der Verfasser sagt selbst, dass, obgleich bisweilen Ausschläge angegeben sind, dieselben eher von qualitativer als von quantitativer Bedeutung sind. Um den Beobachtungen des Hrn. Thomson volle Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, gebe ich seine Tabelle in extenso. Die Röhre war gelbglühend.

Luft	Kleiner Ausschlag, etwa 10—12 Scalenth. für 156 Daniell.
Stickstoff	Ungefähr wie Luft.
Kohlensäure	Etwas weniger wie Luft.
Ammoniak	Dasselbe
Wasserdampf	Bedeutend weniger wie Luft.
Schwefelsäure	Kleiner Ausschlag; unbedeutend mehr wie Luft.
Salpetersäure	Ungefähr wie Luft.
Schwefel (in Stickstoff)	Kleiner Ausschlag.
Schwefelwasserstoff (in Stickstoff).	Sehr kleiner Ausschlag, bis Weissglühhitze erreicht wurde.
Quecksilber	Höchst unbedeutender Ausschlag, kleiner wie für Luft.
Chlorwasserstoff	Grosse Ablenkung, ausserhalb der Scala für 12 Dan.
Jodwasserstoff	Aeusserst grosse Ablenkung, grösser als für HCl.
Jod	Sehr grosser Ausschlag, vergleichbar mit HJ.
Brom	Grosse Ablenkung.
Jodkalium	Leitet sehr gut, aber nicht wie HCl, HJ oder J.
Chlorammonium	Leitet gut.
Chlornatrium	Grosse Ablenkung.
Chlorkalium	Dasselbe.

1) Die Versuche von Perrot deuten darauf hin, dass die disruptiven Entladungen (in Wasserdampf) dem Faraday'schen Gesetze folgen, also electrolytischer Natur sind. Ann. de chim. et de phys. 61. p. 161. 1861. G. Wiedemann, Electricität. 4. p. 829. 1883.

Die Versuchsmethode des Hrn. Thomson unterscheidet sich von der oben benutzten hauptsächlich darin, dass die untersuchten Gase im ersten Fall nicht wie im zweiten mit grossen Mengen von Wasserdampf (und anderen Verbrennungsgasen) gemischt sind. Es ist aber sehr schwer zu verstehen, wie durch diesen Umstand die verschiedene Leitung der Wasserstoffsäuren in den beiden Fällen erklärt werden kann. Nach meinen Versuchen leiten diese Säuren (HCl und HBr) nicht merkbar, nach den Versuchen des Hrn. Thomson sind sie (HCl und HJ) die besten untersuchten Leiter, besser wie die K- und Na-Salze. Ebenso mit dem Chlorammonium. Dass Luft, Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelsäure, Wasserdampf und Salpetersäure äusserst schlecht leiten, stimmt mit meinen Versuchen. Es ist auch schwer, die Resultate des Hrn. Thomson untereinander in Einklang zu bringen. Hr. Thomson sagt nämlich, dass Gase, welche in Atome zerfallen sind, leiten, diejenigen, welche in Molecüle zerfallen, leiten aber nicht. Als Beispiele der ersten Gattung werden nun HCl und HJ angeführt, für die zweite Gattung H_2O und H_3N . Wenn HCl und HJ zerfallen (HCl zerfällt nach Crafts und Meyer erst merkbar bei 1500, also über Gelbglühhitze, HJ etwas früher), so zerfallen sie in H_2 und Cl_2 resp. J_2 , wenn diese Molecüle existenzfähig sind, was jedenfalls für H_2 ausser Zweifel steht, und nicht in H und Cl resp. J, wie Hr. Thomson annimmt. Weiter kann ein Theil von Cl_2 und J_2 in einfache Atome (Cl_2 jedenfalls unbedeutend bei Gelbglühhitze) zerfallen. Es wäre aber sonderbar, wenn diese Chlor- und Jodmengen, welche höchstens einen Partialdruck von $\frac{2}{3}$ Atmosphäre besitzen können (wenn HCl und HJ total zersetzt wären), besser leiteten, als Chlor und Jod selbst, wenn sie in grösserer Menge (1 Atmosphäre) vorhanden sind. Und doch soll nach Hrn. Thomson's Angabe HJ besser leiten als J_2 . Chlor ist leider nicht untersucht worden. Und Quecksilbergas, welches schon bei niederen Temperaturen als aus Atomen bestehend angesehen wird, leitet schlechter als Luft.

Hr. Thomson wird durch seine Versuche zu der Ansicht geführt, dass die Leitung der Gase von einer electro-

lytischen Dissociation herrührt. Obgleich wir seine Prämissen zum grössten Theil nicht billigen können, so stimmen wir ihm gänzlich in diesem Schluss bei. Wie Hr. Thomson sagt, würde es „beim ersten Blick“ natürlich erscheinen, dass die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten auf einem ähnlichen Umstand beruht. Es ist aber nach Hrn. Thomson nicht so, denn wenn es so wäre, müsste man vermuthen, dass Joddampf, welcher bei höheren Temperaturen sehr stark dissociirt ist, viel besser leiten würde als z. B. Jodkalium in Lösung. Nun gilt aber das Gegentheil, d. h. Jodkalium leitet viel besser, als es sollte, wenn man annimmt, dass die Jodatome, in welche Jod theilweise bei höherer Temperatur zerfällt, alle mit positiver oder negativer Electricität nach Faraday's Gesetz geladen seien. Dieser Schluss ist richtig. Wer kann aber beweisen, dass Joddampf in lauter Ionen zerfällt, er könnte ja in ungeladene Atome zerfallen, wie Hr. Thomson von Quecksilber anzunehmen geneigt ist? Nun haben wir oben aus den Daten für die Leitfähigkeit der Salzlösungen und für die Bewegungshindernisse der Molecüle in Gasen und Flüssigkeiten die Leitfähigkeit von Chlorcaesium berechnet und in sehr guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Hr. Thomson's Einwand ist also vollkommen hinfällig und der wahrscheinlich richtige Schluss aus seinen Daten ist, dass Joddampf nur zu einem verschwindend kleinen Bruchtheile in geladene Ionen und hauptsächlich in ungeladene Atome zerfällt. Und vielleicht wird eine nähere Untersuchung zeigen, dass die kleine Leitfähigkeit, welche bei dem Joddampf beobachtet wurde, nicht von der Anwesenheit von Jod-Ionen, sondern von anderen Umständen herrührt.

Die Resultate der Arbeiten von Hrn. Thomson und E. Wiedemann und Ebert scheinen mir daher in keinem Punkte eine Aenderung meiner oben gezogenen Folgerungen veranlassen zu können.

Das Hauptresultat der obigen Untersuchung lässt sich folgendermaassen zusammenfassen: Die ungemein fruchtbare Hypothese von Van 't Hoff, dass die Materie in Form von Gas und in Form von verdünnter Lösung vollkommen analoge Eigenschaften besitzt, ist bisher überall in der eclatan-

testen Weise bestätigt worden, und mit Hülfe der Gasgesetze hat sie ein bisher ungeahntes Licht auf die Natur der Lösungen geworfen. In der vorliegenden Abhandlung habe ich den umgekehrten Weg benutzt, und mit Kenntniss der electrolytischen Eigenschaften der verdünnten Lösungen dieselben Eigenschaften bei den Gasen, welche in dieser Beziehung relativ unbekannt sind, nachgewiesen. Es herrscht also auch auf diesem Gebiet vollkommene Analogie zwischen den beiden genannten Zuständen der Materie.

Upsala, im October 1890.