wäre. Es scheint mir deshalb bei weitem wahrscheinlicher, dass die thermoelectrische Kraft mit der sogenannten Volta'schen gar nichts gemein hat. Es ist übrigens auch schon von Kohlrausch¹⁾ darauf hingewiesen worden, dass die Annahme eines solchen Zusammenhanges durchaus nicht nothwendig sei, dass man von dem Wesen der Thermoelectricität auch von einem andern Gesichtspunkte aus sich eine ganz bestimmte Vorstellung zu bilden vermag.

Bedenkt man, dass die Theorie des galvanischen Elementes, so wie sie heute gegeben wird, vollständig auf der Annahme der Volta'schen Contactkraft beruht, so wird man wohl gerade in dieser Richtung die durchgreifendste Veränderung erwarten dürfen; und so weit ich bis jetzt die Sache zu übersehen vermag, dürfte sich dadurch die Theorie des Elementes in bedeutend einfacherer Gestalt und auf natürlicheren Grundlagen fussend, als bisher präsentieren.

Die Resultate einer eingehenderen Untersuchung über diesen Gegenstand sollen einer folgenden Publication vorbehalten bleiben.

IV. *Ueber Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung; von J. H. Long.*

Obwohl über die Diffusion von Salzlösungen während der letzten 30 Jahre vieles veröffentlicht wurde, ist doch bis jetzt über den Einfluss der chemischen Natur des Stoffes auf den Gang der Diffusion wenig bekannt.

Die zahlreichen Versuche von Graham, Beilstein und Marignac erlauben keinen sichern Schluss in dieser Richtung, und die bekannten Fick'schen Versuche sowohl, als die von Voit, Hoppe-Seyler, Johannisjanz,

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**. p. 601. 1875.

Weber und Stefan beschäftigen sich nicht mit der chemischen, sondern mit der physikalischen Seite des Problems. Die Wichtigkeit dieser Frage vom chemischen Standpunkte aus liess eine neue Untersuchung wünschenswerth erscheinen, und ich habe deshalb vor etwa andert-halb Jahren, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Lothar Meyer, eine solche unternommen und theils im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen, theils im physikalischen Institute der Universität Breslau bei Hrn. Prof. O. E. Meyer ausgeführt, deren Resultate ich nachstehend mittheile.¹⁾

Die Methoden von Graham, Beilstein und Margnac sind mit mehreren Fehlerquellen behaftet. So ist es bei deren Anwendung unmöglich, dem Gange der Diffusion zu folgen, d. h. die in jeder Stunde oder während jedes Tages diffundirende Salzmenge bestimmen zu können; auch ist Anfang und Dauer des Beharrungszustandes nicht zu ermitteln. Ferner sind die mittelst dieser Methoden gewonnenen Resultate nur Mittelwerthe für die Dauer der Versuche, da während der ersten Tage die Geschwindigkeit der Diffusion eine weit grössere sein kann als gegen Ende. Die diffundirenden Molekeln treten nämlich in eine stetig concentrirter werdende Flüssigkeit über, und diese Aenderung der Concentration bedingt natürlich eine Aenderung des Widerstandes, die für die verschiedenen Salze eine sehr verschiedene sein kann.

Es schien also wünschenswerth, eine von diesen und anderen Fehlerquellen freie Methode anzuwenden. Eine solche wurde mir von Hrn. Prof. Lothar Meyer vorgeschlagen, deren Vorzüge darin bestehen, dass eine Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit zu jeder Zeit möglich ist, und dass die Diffusion in eine Flüssigkeit von gleichbleibender Concentration stattfindet. Wie dieses erreicht

1) Eine Besprechung der Literatur dieses Gegenstandes findet sich in meiner Dissertation „On the diffusion of liquids“. Tübingen, bei Laupp, 1879.

wurde, ist aus den beigelegten Abbildungen ersichtlich. Taf. II Fig. 13 stellt den Haupttheil des angewendeten Apparates in natürlicher Grösse in vertikalem Durchschnitt dar. *mnop* ist ein Becherglas, in welchem sich die gebogene Röhre *arstb* befindet, deren Durchmesser $1\frac{1}{2}$ mm beträgt. Bei *ef* ist eine andere, unten offene Röhre *efgh* von 15 mm Durchmesser im Lichten in der Weise angeschmolzen, dass zwischen beiden Communication stattfindet. Taf. II Fig. 14 zeigt diesen Theil des Apparates in horizontalem Durchschnitt; Taf. II Fig. 15 gibt eine perspectivische Ansicht der ganzen Anordnung von vier Apparaten. Zu Anfang des Versuches werden das Becherglas und die Röhre *arstb* bis zu der Linie *ab* mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt. Aus Mariotte'schen Flaschen tropft destillirtes Wasser in die Röhren *w*, durchfliesst *arst* und tritt endlich bei *b* wieder aus. In *i* ist die Trennungsfläche zwischen dem Wasser und der darunter stehenden Lösung ungefähr bei *ef*, doch hängt dies von anderen, nachher genauer zu erörternden Umständen ab. Es findet nunmehr Diffusion statt zwischen den unter- und oberhalb *ef* sich befindenden Flüssigkeiten, während das die diffundirten Salztheilchen enthaltende Wasser in einem unter *b* stehenden Gefässe aufgesammelt wird. Die Concentration der in *i* befindlichen Lösung nimmt rasch ab, und andere Salztheilchen treten bald von unten her bei *gh* nach *i* hinein. Bei *gh* kann sich natürlich die Concentration nur sehr langsam ändern, da fast die ganze Salzlösung sich oberhalb im Becherglase befindet. Selbstverständlich werden die ersten bei *b* austropfenden Portionen des Wassers fast so reich an Salztheilchen sein wie die ursprüngliche Lösung, und es ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis diese mechanische Ueberführung von Salzmolekeln durch eine wirkliche Diffusion ersetzt wird. Meine ersten Versuche betrafen diesen Punkt. Der Apparat wurde um $8\frac{1}{2}$ Uhr vormittags mit Kochsalzlösung gefüllt und unter die Mariotte'sche Flasche gestellt. Erst um 9 Uhr wurden die ersten Wasserproben

bei b genommen und die Quantität des mitgeführten Salzes mittelst $\frac{n}{40}$ AgNO₃-Lösung¹⁾ bestimmt.

Im Folgenden gebe ich die Resultate der während des ersten Tages gemachten Bestimmungen. Die Geschwindigkeit des fließenden Wassers betrug 40 cm pro Stunde. Der Einfachheit halber werden die Resultate hier und im Folgenden in cm der bei der Titrirung verbrauchten Silberlösung ausgedrückt.

Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht	Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht
9—10 Vorm.	80,0	3—4 Nachm.	5,9
10—11 „	22,0	4—5 „	5,7
11—12 „	11,0	5 N.—9 Vorm.	4,0 pro Stde. im Durchschnitt
12—1 Nachm.	8,1	9—10 „	2,2
1—2 „	6,4	4—5 Nachm.	2,0
2—3 „	6,1		

Letztere Geschwindigkeit blieb mehrere Tage lang constant. Man sieht, dass, obwohl der Verlauf der Diffusion anfangs durch den Ueberschuss an mechanisch mitgeführten Salztheilchen ganz verdeckt wird, dieser Ueberschuss doch sehr rasch abnimmt, sodass nach etwa 30 Stunden die Geschwindigkeit der Diffusion eine constante geworden ist. Die zur Erreichung dieses constanten Zustandes erforderliche Zeit war nicht immer dieselbe; sie variierte vielmehr zwischen 24 und 48 Stunden. Eine zweite Versuchsreihe, wie die vorige ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht	Zeit	cm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht
9—10 Vorm.	64,0	2—3 Nachm.	6,0
10—11 „	17,0	3—4 „	5,6
11—12 „	9,6	4 N.—9 Vorm.	3,4 pro Stde.
12—1 Nachm.	7,6	9—11 „	1,9 „ „
1—2 „	6,4	11 V.—4 Nachm.	1,9 „ „

Der Beharrungszustand wurde hier nach 24 Stunden erreicht. Die Ergebnisse vieler anderer Versuche waren

1) $\frac{1}{40}$ Aequivalent Silber in Grammen im Liter enthaltend.

ähnlich, in keinem Falle aber wurde die Diffusion in weniger als 24 Stunden constant. Wie schon bemerkt, war die Geschwindigkeit des Wasserzuflusses 40 cm pro Stunde; da diese möglicherweise von Einfluss sein konnte, wurden hierüber specielle Versuche angestellt. Das Becherglas wurde mit normaler BaCl_2 -Lösung gefüllt und nach dem Eintreten des Beharrungszustandes die Geschwindigkeit, wie unten angegeben, geändert. Durch Verstellen der zweimal rechtwinkelig gebogenen Ausflussröhre der Flasche liess sich diese Aenderung der Quantität des zufließenden Wassers sehr leicht und rasch ausführen.

cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 gebr. pro Stde.	cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 gebr. pro Stde.
42	1,17	53	1,18
45	1,17	60	1,15
47	1,22	88	1,05

Die Aenderung der Geschwindigkeit schien hiernach innerhalb ziemlich weiter Grenzen keinen störenden Einfluss auszuüben. Um die Frage vollständig zu erledigen, habe ich mehrere Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt, deren Ergebnisse folgende waren (n bedeutet „normal“, d. h. 1 Aeq. in Grammen im Liter):

n KCl Dauer des Versuches 24 Stdn.		2 n NaCl Dauer des Versuches 48 Stdn.	
cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 pro Stde.	cm H_2O pro Stde.	cm $\frac{n}{40}$ AgNO_3 pro Stde.
62	1,69	28	2,74
58	1,60	30	2,80
57	1,54	38	2,73
47	1,69	64	2,62
37	1,69	65	2,73
30	1,62	66	2,71
		70	2,64
NaCl (nahezu 2 n Dauer des Versuches 26 Stdn.)		2 n NaCl Dauer des Versuches 5 Stdn.	
50	2,45	80	1,84
49	2,41	88	1,70
48	2,38	100	1,20
45	2,47		
44	2,50		

Aus den ersten zwei dieser Tabellen ist ersichtlich, dass bei Zuflussgeschwindigkeiten des Wassers, welche zwischen 30 und 70 ccm pro Stunde liegen, dieselben keinen merklichen Einfluss auf die Diffusion haben. In den Versuchen der dritten Tabelle betrug die Geschwindigkeit anfangs 50 ccm pro Stunde, und als sie plötzlich auf 80 ccm. gesteigert wurde, ergab die Titrirung bedeutend geringere Werthe, wie dies aus der vierten Tabelle ersichtlich ist. Auf die Ursache dieser Unregelmässigkeiten komme ich später zu sprechen.

Aus den verschiedenen Tabellen geht klar hervor, dass die Dauer des Beharrungszustandes mindestens 30 Stunden beträgt. Zu sehen, ob diese nicht in einzelnen Fällen noch länger sein dürfte, war der Zweck der nächsten Versuche. Zwei einander ähnliche Röhren wurden gefüllt, die eine mit normaler und die andere mit zweifach normaler NaCl-Lösung. Nach dem Eintritte des constanten Zustandes ergaben die vorgenommenen Bestimmungen bei einer Geschwindigkeit des Wassers von 40 ccm folgende Zahlen.

Dauer des Versuches	ccm $\frac{n}{40}$ AgNO ₃ gebraucht für		stündlich	
	n -Lösung	$2n$ -Lösung	n -Lösung	$2n$ -Lösung
4 Nm. — 8 Vm. = 16 Stn.	12,8	26,0	0,80	1,63
8 Vm. — 12 Mitt. = 4 „	3,7	7,5	0,93	1,88
12 Mitt. — 6 Nm. = 6 „	6,1	11,2	1,02	1,87
6 Nm. — 12 Mitt. = 18 „	17,7	34,6	0,98	1,92
12 Mitt. — 4 Nm. = 4 „	3,5	7,8	0,88	1,95
4 Nm. — 8 Vm. = 16 „	15,8	31,2	0,98	1,95
8 Vm. — 12 Mitt. = 4 „	3,8	7,8	0,95	1,95
12 Mitt. — 6 Nm. = 6 „	5,9	11,6	0,98	1,93
6 Nm. — 8 Vm. = 14 „	14,3	26,0	1,02	1,86
8 Vm. — 4 Nm. = 8 „	8,2	16,4	1,03	2,05
4 Nm. — 12 Mitt. = 20 „	20,5	40,5	1,03	2,03
12 Mitt. — 6 Nm. = 6 „	6,5	11,8	1,08	1,97
6 Nm. — 10 Vm. = 16 „	16,0	30,0	1,00	1,87
Total = 138 Stn.	134,8 ccm	262,4 ccm	0,98 ccm	1,90 ccm

Da die während des fünften und sechsten Tages gewonnenen Resultate keineswegs kleiner sind, als die des

ersten, dürfte wohl nachgewiesen sein, dass die Periode der constanten Diffusion eine ziemlich lange ist.

Obige Tabelle gibt auch Auskunft über den Einfluss der Lösungsconcentration. Wie angegeben, war eine der Lösungen gerade zweimal so stark, als die andere, und die Bestimmungen ergeben, dass von der erstern fast zweimal so viel diffundirt ist als von der letztern. Bekanntlich ist Aehnliches schon von Graham¹⁾ und später von Weber²⁾ beobachtet worden.

Andere Versuche mit drei KCl-Lösungen, in derselben Röhre ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

<i>n</i> -Lösung		2 <i>n</i> -Lösung		3 <i>n</i> -Lösung	
Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO_3 cem pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO_3 cem pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO_3 cem pro Stde.
12—3 Nm.	1,80	5— 8 Vm.	3,60	6—12 Vm.	5,83
3—5 „	1,75	8—10 „	3,65	12— 5 Nm.	5,70
5—8 Vm.	1,66	10— 6 Nm.	3,51	5— 9 Vm.	5,60
8—6 Nm.	1,93	6— 9 Vm.	3,53		
6—9 Vm.	1,73	9— 1 Nm.	3,62		
9—2 Nm.	1,90	1— 3 „	3,55		

Die Ergebnisse der ersten zwei der obigen Versuche stimmen mit den der entsprechenden NaCl-Lösungen überein. In beiden Fällen diffundirte von der 2*n*-Lösung etwas weniger als zweimal so viel, als von der *n*-Lösung. Die Zahlen der letzten Reihe sind aber etwas unregelmässig und bedürfen einer Erklärung, die sich ergeben wird, wenn wir einige Fehlerquellen der Methode genauer besprechen. Bei den vorläufigen Versuchen gebrauchte ich meist möglichst starke Lösungen und bemerkte bald, dass in solchen Fällen die Quantität des diffundirten Salzes viel grösser war, als ich erwartete. Fünf NaCl-Lösungen, z. B. *n*, 2*n*, 3*n*, 4*n* und 5*n* ergaben in gleichen Zeiten Quantitäten,

1) Graham, Phil. Trans. 1, 1850; auch Lieb. Ann. 77. p. 56 u. 129. 1851.

2) Weber, Vierteljahrsschrift der Züricher naturf. Gesellschaft. Nov. 1878.

welche zueinander in den Verhältnissen 1:2,1:3,8:6,4:8 standen. Aehnliches wurde bei Anwendung von starken CaCl_2 und SrCl_2 -Lösungen gefunden, was die Angabe Beilsteins¹⁾, es nehme die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzlösungen mit wachsender Concentration rascher zu, als der Gehalt der Lösung an Salz, zu bestätigen schien.

Zu dieser Zeit ungefähr stellte ich, in der Hoffnung eine genügende Erklärung für diese unerwarteten Resultate zu finden, einen neuen Versuch an, dessen Ergebnisse für das Verständniss der ganzen Methode wichtig geworden sind. Dem Wasser in der Flasche wurde ein wenig Indigolösung zugesetzt, um mittelst der Blaufärbung die Grenzfläche zwischen Wasser und Salzlösung beobachten zu können.

Es zeigte sich bald, dass diese gar nicht so tief in *i* lag, als erwartet wurde. Statt bis *ef* oder noch niedriger zu sinken, blieb die blaue Schicht bei *cd* stehen mit scharf begränkter und vollkommen spiegelnder unterer Fläche. Dies blieb während des Tages so und war selbst nach Fortführung des Versuchs durch mehrere Tage kaum geändert. Nur eine Erklärung war hier möglich: es musste nämlich bei concentrirteren Lösungen die Gleichgewichtslage zwischen denselben und dem Wasser in der Weise geändert sein, dass die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten sich hoch in *i* befand. In diesem Falle musste nicht nur die Diffusion erheblich beschleunigt werden, sondern wahrscheinlich auch eine mechanische Ueberführung von Salztheilchen stattfinden.

Zunächst wurde eine bedeutend schwächere Lösung (conc. 1,07) untersucht und zwar mit ganz anderem Erfolg. Anfangs liess sich, wie vorher, eine scharfbegrenzte Fläche unterscheiden, die aber weiter unten, etwa bei *ef*, auftrat; auch am zweiten Tage war sie noch bemerklich, aber nicht mehr spiegelnd, und am dritten Tage war sie vollständig verschwunden, infolge der fortschreitenden Diffusion. Der

1) Beilstein, Lieb. Ann. **99**. p. 165. 1856.

Versuch wurde mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt, woraus sich schliessen liess, dass, um zu brauchbaren Werthen zu gelangen, es nothwendig sei, Lösungen von geringer, jedenfalls das spec. Gew. 1,10 nicht überschreitender Concentration anzuwenden. Die früher untersuchte KCl-Lösung war erheblich schwerer, und infolge dessen traten die beobachteten Unregelmässigkeiten auf.

Mit Hülfe des blaugefärbten Wassers liess sich auch der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit beobachten. Die oben erwähnten Versuche zeigten, dass dieselbe bis zu 70 ccm pro Stunde keinen störenden Einfluss ausübt, dass aber bei grösseren Geschwindigkeiten die diffundirte Salzmenge sehr rasch abnimmt. Die Ursache dieser Erscheinung war leicht zu ermitteln. Bei mittlerer Geschwindigkeit des fliessenden Wassers war die spiegelnde Fläche im Anfange des Versuchs, wie erwähnt, etwa an der Stelle *ef*. Stieg die Strömungsgeschwindigkeit aber bis 80 ccm, so blieb diese Fläche nicht mehr bei *ef* stationär, sondern bewegte sich nach unten, bis endlich die Lösung aus *i* vollständig hinausgetrieben wurde, und sichtbare blaue Ströme ausserhalb *i* in die Höhe stiegen. Dies zeigte deutlich genug, dass das Wasser jetzt in *w* schneller eintropfte, als es bei *b* abfliessen konnte, und sich natürlich auf der Oberfläche ansammeln musste, bis der vermehrte Druck endlich gross genug geworden war, um den capillaren Widerstand bei *b* zu überwinden. Es dauerte immer eine gewisse Zeit, bis dies der Fall war und noch länger, bis das nunmehr in *i* enthaltene Wasser vollständig von Salztheilchen durchdrungen war. Bevor dies erreicht war, musste die bei *b* ausgetretene Salzmenge immer zu klein gefunden werden. Aehnliches wurde beobachtet, wenn die Röhre *arstb* vor dem Gebrauch nicht sorgfältigst gereinigt wurde. Die kleinsten fremden Körper, namentlich fettige, in der Röhre bei *b* schienen schon einen ziemlich bedeutenden Widerstand zu verursachen und hatten auf das Ergebniss des Versuchs denselben Einfluss, wie eine Vermehrung der Wasserzufuhr.

Dieselbe Erscheinung wäre selbstverständlich durch Verkleinerung der Oeffnung bei *b* hervorgerufen worden.

Es ist mithin gezeigt worden, dass die Höhe *ge*, welche die Lösung in *i* beim Anfange des Versuchs einnimmt, und von welcher die Quantität des diffundirten Salzes abhängig ist, nicht nur von der Concentration der Salzlösung, sondern auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers und dem Widerstand bei *b* abhängig ist. Nur wenn diese Variabeln zwischen ziemlich engen Grenzen gehalten werden, ist es möglich, mittelst dieser Methode brauchbare Resultate zu erhalten. Vorausgesetzt, dass diese Factoren im richtigen Verhältniss bleiben, ist es keineswegs schwierig, constante und vergleichbare Werthe zu erhalten, selbst in dem Falle, dass verschiedene Röhren benutzt werden, wie dies unten ausführlicher gezeigt werden wird.

Selbstverständlich ist horizontale und vor Erschütterung geschützte Aufstellung des Apparates unerlässliche Bedingung zur Erreichung brauchbarer Resultate.

Ueber den Einfluss der Temperatur sind noch einige Bemerkungen anzuknüpfen; dieselbe war während der Ausführung der oben beschriebenen Versuche ziemlich constant 14° — 16° C. Ich habe einige specielle Versuche zur Ermittlung ihres Einflusses angestellt, dieselben sind aber in nicht gerade befriedigender Weise ausgefallen, und zwar, weil es fast unmöglich war, höhere und niedrigere Temperaturen lange genug constant zu erhalten. Ich bediente mich bei dieser Untersuchung einer normalen NaCl-Lösung, während der ganze Apparat erst in einer durch Eis gekühlten Kiste aufgestellt wurde, nachher aber derselbe Raum durch eine darin brennende Bunsen'sche Lampe erwärmt wurde. Die hierbei gewonnenen Zahlen sind einschliesslich der mit der gleichen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen, folgende:

Gebraucht pro Stunde bei 10° C.				0,87 ccm	$\frac{n}{40}$	AgNO ₃	
"	"	"	"	15 ^o C.	1,10	"	"
"	"	"	"	25 ^o C.	1,35	"	"

Es diffundirte also bei 25° C. etwa **anderthalb** mal soviel Salz als bei 10° C.

Diese Werthe können nur als annähernd angesehen werden.

Die Vergleichung der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Salze, der eigentliche Gegenstand meiner Untersuchung, erforderte zahlreiche einzelne Versuche, die, um die Resultate vergleichbar zu machen, unter genau übereinstimmenden Bedingungen angestellt werden mussten. Sämmtliche Salze aus derselben Röhre diffundiren zu lassen, hätte zu viel Zeit in Anspruch genommen, weshalb keine andere Wahl blieb, als mehrere Röhren gleichzeitig anzuwenden, wozu ich mich auch entschloss. Zwölf Röhren und Bechergläser, in der Fig. 13 Taf. II dargestellten Form und Grösse, die einander möglichst glichen, wurden durch Ausführung von Diffusionen gleicher Lösungen controlirt und nach mehreren Versuchen sechs ausgewählt, die sehr regelmässige Zahlenwerthe im Verhältniss 17:18:17:17:17:17 ergeben hatten. Selbstverständlich waren diese Werthe, wie in obigen Beispielen, kleinen Schwankungen unterworfen, die Durchschnittswerthe waren jedoch constant. Bei der Röhre Nr. 2 war der Theil *i* etwas kürzer als bei den anderen, was stärkere Diffusion zur Folge hatte.

Die genauen Dimensionen der Röhren waren folgende: der innere Durchmesser von *arst* = 1,5 mm, der Durchmesser der Oeffnung *b* = 1 mm. der Durchmesser von *i* = 14,5 mm, die Distanz *ge* = 11 mm, und die Distanz *gh* = 15 mm. Die Bechergläser enthielten, bis zum Niveau *ab* gefüllt, 240 ccm. Sämmtliche unten beschriebenen Experimente wurden mit diesen sechs Röhren ausgeführt, und von den früher besprochenen Versuchen die mit dem blaugefärbten Wasser. Die anderen waren mit etwas kleineren Röhren angestellt worden.

Die sechs Röhren wurden nebeneinander aufgestellt und immer zwei Salzlösungen gleichzeitig untersucht, indem

je drei Röhren die gleiche Lösung enthielten. In einigen Fällen wurde die aus jedem Apparate diffundirte Salzmenge für sich allein bestimmt. In anderen dagegen, z. B. bei den Sulfaten und Nitraten, wurden die Ergebnisse von drei Röhren zusammen ermittelt. In allen Fällen aber sind die unten angeführten Zahlen Durchschnittswerthe auf je eine Röhre berechnet. Die Zuflussgeschwindigkeit des Wassers betrug in allen Fällen 40 ccm pro Stunde, und die Zimmertemperatur 14–16° C.

Erst am zweiten oder dritten Tage nach dem Füllen des Apparates wurden die Bestimmungen vorgenommen. Von der Reinheit der untersuchten Salze hatte ich mich vorher durch genaue Analysen überzeugt.

Zuerst untersuchte ich die Chloride, deren quantitative Bestimmung ich mittelst $\frac{n}{40}$ AgNO₃ (und K₂CrO₄ als Indicator) ausführte. Folgende sind die Versuchsergebnisse:

Diffusion von 2nNaCl			Diffusion von 2nNH ₄ Cl		
Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.
8—9 Vm.	2,1	2,10	4—8 Vm.	32,5	2,03
9—11 „	4,0	2,00	8—9 „	2,4	2,40
11—2 Nm.	5,7	1,90	9—10 „	2,3	2,30
2—4 „	3,7	1,85	10—11 „	2,4	2,40
4—8 Vm.	28,8	1,80	11—2 Nm.	7,2	2,40
8—9 „	2,0	2,00	2—4 „	4,9	2,45
9—2 Nm.	10,1	2,02	4—8 Vm.	38,4	2,40
2—4 „	4,2	2,10	8—1 Nm.	10,5	2,23
4—8 Vm.	33,6	2,10			
8—9 „	2,1	2,10	45 Stdn.	100,6	2,23
9—1 Nm.	8,4	2,10			
53 Stdn.	104,7	1,97			

Bei einem zweiten Versuche mit NH₄Cl-Lösung wurden 44,5 ccm in 19 Stunden gebraucht, was 2,34 ccm pro Stunde entspricht. Das Mittel aus beiden Werthen ist gleich 2,28 ccm pro Stunde und dies auf n-Lösung reducirt entspricht:

0,0369 g NH₄Cl in 24 Stunden.

Die NaCl-Lösung erforderte, auf n-Lösung berechnet, sehr nahe 1 ccm pro Stunde, mithin diffundierten:

0,0351 g NaCl in 24 Stunden.

Diffusion von nKCl			Diffusion von 2nLiCl		
Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.
8—9 Vm.	1,40	1,40	3—4 Nm.	2,1	2,10
9—11	2,90	1,45	4—8 Vm.	28,8	1,80
11—2 Nm.	4,35	1,45	8—11	5,1	1,70
2—4	2,64	1,32	11—2 Nm.	5,7	1,90
4—8 Vm.	20,85	1,30	2—4	3,8	1,90
8—10	2,70	1,35	4—8 Vm.	38,4	1,90
26 Stdn.	34,84	1,34	41 Stdn.	75,9	1,85

entsprechend: 0,0599 g KCl in 24 Stunden

und, auf n-Lösung berechnet:

0,0237 g LiCl in 24 Stunden.

Ein zweiter Versuch ergab:

0,0230 g LiCl in 24 Stunden.

Das LiCl war nicht ganz frei von NaCl, obwohl es mehrmals mit Alkohol behandelt worden war. Die Verunreinigung war aber so gering, dass das Salz für meine Zwecke hinreichend rein erschien.

Diffusion von nCaCl ₂			Diffusion von nMgCl ₂		
Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ AgNO ₃	ccm pro Stde.
9—12 Vm.	3,9	1,30	11—1 Nm.	2,8	1,40
12—3 Nm.	3,9	1,30	1—3	3,3	1,65
3—5	2,7	1,35	3—5	2,9	1,45
5—9 Vm.	24,0	1,50	5—9 Vm.	20,8	1,30
9—10	1,3	1,30	9—5 Nm.	8,8	1,10
25 Stdn.	35,8	1,43	30 Stdn.	38,6	1,29

Die in der ersten Tabelle angegebenen Zahlen entsprechen: 0,0476 g CaCl₂ in 24 Stunden.

Bei einer zweiten Versuchsreihe mit MgCl₂ wurden 21,6 ccm in 16 Stunden gebraucht. Das Mittel aus beiden Bestimmungen ergibt: 0,0373 g MgCl₂ in 24 Stunden.

Diffusion von $\frac{n}{2}$ BaCl ₂			Diffusion von $\frac{n}{2}$ SrCl ₂		
Zeit	$\frac{n}{40}$ ccm AgNO ₃	ccm pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ ccm AgNO ₃	ccm pro Stde.
4—8 Vm.	11,40	0,71	10—11 Vm.	0,8	0,80
8—9	0,65	0,65	11—1 Nm.	1,7	0,85
9—11	1,50	0,75	1—2	1,0	1,00
11—2 Nm.	2,40	0,80	2—4	1,5	0,75
2—4	1,60	0,80	4—8 Vm.	11,7	0,73
4—8 Vm.	12,90	0,81	8—10	1,5	0,75
8—10	1,60	0,80	10—12	1,4	0,70
10—12	1,30	0,65	12—7	4,6	0,67
44 Std.n.	33,30	0,76	33 Std.n.	24,2	0,73

Auf Normal-Lösungen berechnet entspricht dies:

0,0936 g BaCl₂ in 24 Stunden

und 0,0686 g SrCl₂ in 24 Stunden.

Diffusion von NiCl₂ und CoCl₂.

Bei den Versuchen mit normalen Lösungen dieser Salze brauchte CoCl₂ 1,02 ccm $\frac{n}{40}$ AgNO₃ pro Stunde, entsprechend: 0,0397 g CoCl₂ in 24 Stunden

und NiCl₂ 1,01 ccm $\frac{n}{40}$ AgNO₃ pro Stunde, entsprechend:

0,0394 g NiCl₂ in 24 Stunden.

Diffusion von Bromiden und Jodiden. Diese Salze wurden in derselben Weise wie die Chloride der Diffusion unterworfen und bestimmt.

Diffusion von nKBr			Diffusion von nNH ₄ Br		
Zeit	$\frac{n}{40}$ ccm AgNO ₃	ccm pro Stde.	Zeit	$\frac{n}{40}$ ccm AgNO ₃	ccm pro Stde.
3—5 Nm.	2,74	1,37	8—12 Vm.	4,1	1,02
5—8 Vm.	19,70	1,31	12—4 Nm.	4,0	1,00
8—1 Nm.	6,55	1,31	4—8 Vm.	15,6	0,97
1—5	5,22	1,30	8—12	4,5	1,12
5—8 Vm.	18,75	1,25	12—4 Nm.	4,7	1,17
8—12	6,40	1,60	4—9 Vm.	18,5	1,09
12—4 Nm.	6,04	1,51	9—1 Nm.	4,5	1,12
4—8 Vm.	21,64	1,35			
8—12	6,05	1,51	53 Std.n.	55,9	1,05
69 Std.n.	93,09	1,35			

Diese Werthe entsprechen:

0,0965 g KBr in 24 Stunden

und 0,0617 g NH_4Br in 24 Stunden.

Versuche mit normalen KJ-, NaJ-, NaBr- und KCy-Lösungen ergaben folgende Resultate:

nKJ geb. 1,37 cem $\frac{n}{40}$ AgNO_3 pro Stde. = 0,1364 g KJ in 24 Stdn.
 nNaJ „ 1,12 „ „ „ „ „ = 0,1008 g NaJ in 24 Stdn.
 nNaBr „ 0,85 „ „ „ „ „ = 0,0525 g NaBr in 24 Stdn.
 nKCy „ 0,64 „ „ „ „ „ = 0,0499 g KCy in 24 Stdn.

Letztere Zahl darf nur als annähernd richtig betrachtet werden, da Lösungen von KCy bekanntlich ziemlich rascher Zersetzung unterworfen sind, und dies nicht ohne Einfluss auf den Gang der Diffusion sein dürfte.

Diffusion von Nitraten. Die Diffusion dieser Salze wurde genau wie bei den besprochenen ausgeführt und die diffundirte Menge des Salzes nach der Marx'schen Methode mittelst Indigolösung bestimmt.

Diffusion von $\frac{n}{4}$ BaN_2O_6		Diffusion von $\frac{n}{4}$ SrN_2O_6	
Zeit	diffund. Gew.	Zeit	diffund. Gew.
8—12 Vm.	0,0068 g	6—10 Vm.	0,0204 g
12— 6 Nm.	0,0110 „	10— 6 Nm.	0,0090 „
6—12 Vm.	0,0315 „	6—12 Vm.	0,0211 „
12— 6 Nm.	0,0107 „	12— 6 Nm.	0,0076 „
6—12 Vm.	0,0330 „	6—12 Vm.	0,0229 „
52 Stdn.	0,0930 „	66 Stdn.	0,0810 „

Diese Zahlen entsprechen ($\frac{n}{4}$ Lösungen):

0,0429 g BaN_2O_6 in 24 Stunden

und 0,0294 g SrN_2O_6 in 24 Stunden.

Diffusion von nKNO ₃		Diffusion von nNH ₄ NO ₃	
Zeit	diffund. Gew.	Zeit	diffund. Gew.
9—12	0,0077 g	4— 8 Vm.	0,0360 g
12— 3	0,0071 „	8— 2	0,0144 „
3— 8 Vm.	0,0450 „	2— 5	0,0065 „
8— 4	0,0199 „	5— 9 Vm.	0,0358 „
4—10 Vm.	0,0494 „	9— 4	0,0161 „
10— 3	0,0124 „	48 Stdn.	0,1088 „
54 Stdn.	0,1415 „		

Hieraus berechnen sich 0,0026 g KNO_3 pro Stunde. Bei einem zweiten Versuch war die pro Stunde diffundirte Menge 0,0025 g. Das Mittel aus beiden ist:

0,0614 g KNO_3 in 24 Stunden.

Ferner ergibt sich aus der letzten Tabelle:

0,0544 g NH_4NO_3 in 24 Stunden.

Die Versuche mit normalem NaNO_3 und LiNO_3 ergaben:

0,0446 g NaNO_3 in 24 Stunden
und 0,0353 g LiNO_3 in 24 Stunden.

Das LiNO_3 war von mir aus Mg-freiem Li_2CO_3 bereitet worden und erwies sich bei der Prüfung als sehr rein.

Diffusion von Sulfaten. Ich habe sechs Salze der Schwefelsäure der Untersuchung unterworfen und die diffundirten Mengen der Sulfate gewichtsanalytisch bestimmt. Das während 24 Stunden aus drei Röhren gewonnene Wasser wurde in Platinschalen eingedampft, das gelöste Sulfat mit BaCl_2 ausgefällt und das erhaltene Baryumsulfat in bekannter Weise gewogen. Nachstehend folgen die Ergebnisse dieser Versuche, auf eine Diffusionsröhre berechnet:

Diffusion von $\frac{n}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Diffusion von $\frac{n}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	
Am 1. Tage diffundirte	0,0491 g	Am 1. Tage diffundirte	0,0502 g
„ 2. „	0,0492 „	„ 2. „	0,0481 „
„ 3. „	0,0463 „	„ 3. „	0,0452 „
Mittel = 0,0482 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 24 St.		Mittel = 0,0478 g Na_2SO_4 in 24 St.	

Diffusion von $\frac{n}{2} \text{ZnSO}_4$		Diffusion von $\frac{n}{2} \text{CuSO}_4$	
Am 1. Tage diffundirte	0,0298 g	Am 1. Tage diffundirte	0,0271 g
„ 2. „	0,0266 „	„ 2. „	0,0234 „
„ 3. „	0,0243 „	„ 3. „	0,0250 „
Mittel = 0,0269 g ZnSO_4 in 24 St.		Mittel = 0,0252 g CuSO_4 in 24 St.	

Diffusion von $\frac{n}{2}$ MgSO_4		Diffusion von $\frac{n}{2}$ MnSO_4	
Am 1. Tage diffundirte	0,0243 g	Am 1. Tage diffundirte	0,0230 g
„ 2. „ „	0,0209 „	„ 2. „ „	0,0231 „
„ 3. „ „	0,0184 „	„ 3. „ „	0,0213 „
„ 4. „ „	0,0183 „	„ 4. „ „	0,0231 „
Mittel = 0,0209 g	MgSO_4 in 24 St.	Mittel = 0,0226 g	MnSO_4 in 24 St.

Der hier als 1., 2., 3. bezeichnete Tag ist in Wirklichkeit der 3., 4. und 5. seit Beginn des Versuchs, da mit den Bestimmungen erst nach zweitägiger Thätigkeit der Apparate begonnen wurde.

Bei Betrachtung der oben angegebenen Zahlen ergibt sich, dass in der Regel der Verlauf der Diffusion von Tag zu Tag ein ziemlich regelmässiger war. Bei den Sulfaten findet man die grössten Abweichungen, was möglicherweise seinen Grund darin hat, dass zwei Tage nicht genügen, um den constanten Zustand der Diffusion zu erreichen. Vielleicht ist auch dieses abweichende Verhalten den Sulfaten eigenthümlich. Es war nicht ohne Interesse, zu ermitteln, inwieweit meine Resultate mit denen anderer Forscher übereinstimmen.

Zum Vergleiche geeignet sind die von Graham gefundenen Werthe, und ich habe hierzu die Resultate seiner ersten Abhandlung über Salzdifffusion umgerechnet. Dies geschah in folgender Weise. Der Hals der von Graham angewandten Diffusionsgefässe hatte einen Durchmesser von 30,48 mm; die Höhe derselben betrug 12,7 mm. Der Hals dieser Diffusionsfläschchen, die er in ein weites Gefäss mit Wasser einsetzte, entspricht dem Theile *i* meines Apparates, dessen Durchmesser 14,5 mm beträgt, und dessen Höhe ohne merklichen Fehler als gleich mit der der Graham'schen Flaschenhalse angenommen werden kann. Ich habe nun, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, mit Hülfe der Fick'schen Formel einfach berechnet, wie viel Salz aus einer Graham'schen Flasche von 14,5 mm Halsdurchmesser diffundirt wäre, die Geschwindigkeit, wie er sie bei seinen Versuchen beobachtete, vorausgesetzt.

Graham hat Lösungen verschiedener Concentration untersucht, doch war es nicht schwierig, die den normalen Lösungen entsprechenden Werthe zu berechnen. In dieser Weise habe ich die Graham'schen Zahlen reducirt und die Resultate in der unten stehenden Tabelle den meinigen gegenüber gestellt. Eine besondere Correction für die Temperatur anzubringen, habe ich für unnöthig gehalten, da dieser Factor in beiden Fällen nahezu derselbe war.

Aus n -Lösungen diffundirten während 24 Stunden.

Formel	Aus meinen Röhren	Aus Graham'schen Flaschen	Formel	Aus meinen Röhren	Aus Graham'schen Flaschen
K Cl	0,0599	0,0638	Na NO ₃	0,0446	0,0531
Na Cl	0,0351	0,0373	Li NO ₃	0,0353	—
NH ₄ Cl	0,0369	0,0378	Ba N ₂ O ₆ · $\frac{n}{4}$	0,0429	0,0296
Li Cl	0,0233	—	Sr N ₂ O ₆ · $\frac{n}{4}$	0,0249	0,0241
Ca Cl ₂	0,0476	0,0547	Cu SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0252	0,0235
Sr Cl ₂	0,0686	0,0766	Zn SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0269	0,0194
Ba Cl ₂	0,0936	0,0974	Mn SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0226	—
Mg Cl ₂	0,0373	0,0444	Mg SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0209	0,0150
Co Cl ₂	0,0397	—	Na ₂ SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0478	0,0300
Ni Cl ₂	0,0394	—	(NH ₄) ₂ SO ₄ · $\frac{n}{2}$	0,0482	0,0369
K Br	0,0965	0,1037			
Na Br	0,0525	0,0645			
NH ₄ Br	0,0617	—			
K J	0,1364	0,1416			
Na J	0,1008	0,0959			
K Cy	0,0499	—			
KNO ₃	0,0614	0,0715			
NH ₄ NO ₃	0,0544	0,0596			

Aus obigen Zahlen ist ersichtlich, dass die Uebereinstimmung unter den Chloriden, Bromiden, Jodiden und einigen Nitraten eine sehr befriedigende ist, und dass die bei so verschiedenen Methoden zu erwartenden Differenzen nicht zu gross sind. Bei zwei Nitraten und bei den fünf Sulfaten erreichen aber die Differenzen eine Höhe, die man wohl nicht mehr den Beobachtungsfehlern zuschreiben darf. Wahrscheinlich sind die Graham'schen Zahlen in

diesen Fällen zu klein, da bei den meisten dieser Salze die Versuchsdauer eine bedeutend längere war. Die gegebenen Zahlen drücken die Durchschnittswerthe für die ganze Versuchszeit aus; die Resultate meiner Versuche deuten darauf hin, dass die von Graham für diese Salze gewählte Periode eine zu lange war. Ich zweifle nicht, dass bei längerer Dauer meiner Versuche die Mittelwerthe meiner Zahlen eine ähnliche Abnahme gezeigt hätten. Es dürfte mithin als ein Vorzug der oben beschriebenen Methode zu betrachten sein, dass sie das Auftreten von Unregelmässigkeiten jederzeit erkennen lässt.

Es fragt sich nun, ob vielleicht die Diffusionserscheinungen zu anderen physikalischen Vorgängen in engerer Beziehung stehen. Aus den Tabellen direct lassen sich freilich Gesetzmässigkeiten nicht ersehen, und es bedarf einer einfachen Umrechnung, um dieselben deutlicher hervortreten zu lassen. Statt die Quantität der diffundirten Salze in Grammen auszudrücken, gibt man zweckmässiger die Anzahl der in einem Tage diffundirten Molekeln an. Die absolute Anzahl derselben zu ermitteln ist natürlich unmöglich, für unsern Zweck aber auch unnöthig. Relative Zahlen genügen vollkommen, und ich habe solche in einfacher Weise aus den Tabellen gewonnen, indem ich die oben gefundenen Werthe durch das Moleculargewicht des betreffenden Salzes dividirte, und, um Bruchtheile zu vermeiden, den Quotient mit einer grossen Zahl, etwa 1 000 000, multiplicirte. Die Resultate, die bei der Diffusion von $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ normalen Salzlösungen erhalten waren, wurden der Einfachheit wegen verdoppelt oder viervierfacht. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist freilich dem Concentrationsgrade nicht genau proportional, doch dürfte zu den genannten Zwecken der kleine Fehler nicht in Betracht kommen.

KCl	803	CaCl ₂	429	KJ	823	SrN ₂ O ₆	552
NH ₄ Cl	689	MgCl ₂	392	NaJ	672	(NH ₄) ₂ SO ₄	724
NaCl	600	CoCl ₂	306	NH ₄ NO ₃	680	Na ₂ SO ₄	678
LiCl	541	NiCl ₂	304	KNO ₃	607	MgSO ₄	348
KCy	767	KBr	811	NaNO ₃	524	ZnSO ₄	332
BaCl ₂	450	NH ₄ Br	629	LiNO ₃	512	CuSO ₄	316
SrCl ₂	432	NaBr	509	BaN ₂ O ₆	656	MnSO ₄	298

Diese Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zeigt mehrere interessante Beziehungen; so z. B. dass die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle eine Reihe bilden, in der NH₄ zwischen K und Na steht, sowie dass KCl, KBr, KJ und KCy beinahe die nämliche Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Aehnliches ist mit den entsprechenden NH₄- und Na-Salzen der Fall, sowie mit den Chloriden der zweiwerthigen Metalle Ba, Sr, Ca und Mg, den Nitraten und den Sulfaten. Zur grössern Uebersichtlichkeit habe ich diese Beziehungen unten zusammengestellt.

Auch beim Vergleichen der Resultate der Untersuchungen Kohlrausch's über das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten¹⁾ mit den meinigen treten interessante Beziehungen zu Tage. Es scheint allgemeine Regel zu sein, dass diejenigen Salze, die am raschesten diffundiren, auch am besten in wässriger Lösung leiten.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten scheinen ferner in Beziehung zu den Moleculargewichten, Molecularvolumen und Lösungswärmen zu stehen. Salze mit grossem Moleculargewichte und Molecularvolumen scheinen am leichtesten zu diffundiren, während unter den wasserfreien Salzen diejenigen, welche bei der Lösung die grösste Wärmemenge absorbiren, oder, was dasselbe ist, deren Molekeln infolge der geleisteten Arbeit schliesslich in den Zustand der feinsten Zertheilung gelangen, auch die grösste Diffusionsgeschwindigkeit besitzen.

Da alle diese Thatsachen, aller Wahrscheinlichkeit nach, in sehr naher Beziehung zueinander stehen, dürfte

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1 u. 145. 1879.

es zweckmässig sein, sämmtliche Daten in eine Tabelle zusammenzustellen. Ich lasse dieselbe in möglichster Vollständigkeit hier folgen. Die Molecularvolumina sind aus den mittleren Werthen der in den Clarke'schen Tabellen¹⁾ enthaltenen specifischen Gewichten berechnet. Die Werthe für das electrische Leitungsvermögen sind aus den oben citirten Abhandlungen genommen und in derselben Bedeutung gebraucht, da sie sich ebenfalls auf normale Lösungen beziehen.

Die Zahlen in der letzten Spalte habe ich aus einer Zusammenstellung in Gmelin-Kraut's Handbuch I. p. 512—544, genommen. Sie stammen aus den bekannten Untersuchungen von Thomsen, Berthelot und Favre und Valson her und drücken die Wärmezunahme oder -abnahme aus, welche sich ergibt, wenn das Moleculargewicht eines Salzes, in Grammen ausgedrückt, in überschüssigem Wasser aufgelöst wird.

Die Betrachtung der Tabelle (p. 634) zeigt die Allgemeinheit der oben angedeuteten Analogien. Die Chloride der Alkalien z. B. stehen in derselben Reihenfolge in Bezug auf ihre Molecularvolumina, Diffusionsgeschwindigkeiten, Leitungsvermögen und Wärmeabsorption. Aehnlich ist dies der Fall bei den entsprechenden Bromiden und Jodiden; das Cyanid des Kali verhält sich in Bezug auf seine Diffusionsgeschwindigkeit und sein Leitungsvermögen fast genau wie das Chlorid, Bromid und Jodid desselben Metalls. Das Natriumbromid scheint eine im Verhältniss zu denen der anderen Verbindungen geringe Diffusionsgeschwindigkeit zu besitzen, wenn nicht etwa der von mir gefundene Werth zu klein sein sollte. In der zweiten Gruppe ist die Reihenfolge in Bezug auf Leitungsvermögen und Diffusion dieselbe. In Hinsicht auf Molecularvolumen und Wärmeabsorption bilden die Salze dagegen eine besondere Reihe. NH_4NO_3 leitet und diffundirt besser als KNO_3 ,

1) Clarke, Constants of Nature. Smithsonian Contributions to knowledge. Washington 1873.

Formel	Molecular- Gewicht	Molecular- Volumen	Diffundirt. Molekeln	Leitungs- vermögen	Lösungswärme
KCl	74,6	38,4	803	97	— 4440
NH ₄ Cl	53,5	35,2	689	95	— 3880
NaCl	58,5	26,2	600	81	— 1180
LiCl	42,5	20,9	541	70	—
KBr	119,1	45,9	811	104	— 5080
NH ₄ Br	98,0	42,4	629	103	— 4380
NaBr	103,0	34,2	509	81	— 150
KJ	166,0	55,5	823	103	— 5110
NaJ	150,0	43,4	672	84	+ 1220
KCy	65,1	42,1	767	101	— 2860
NH ₄ NO ₃	80,0	47,2	680	93	— 6320
KNO ₃	101,1	48,6	607	92	— 8520
NaNO ₃	85,0	38,4	524	76	— 5060
LiNO ₃	69,0	28,9	512	—	—
				Für 1/2 Mol.	
Ba N ₂ O ₆	261,0	81,6	656	69	— 4640
Sr N ₂ O ₆	211,5	76,1	552	—	— 2540
Ba Cl ₂	208,1	54,1	450	79	+ 2344
Sr Cl ₂	158,5	55,0	432	77	+ 10966
Ca Cl ₂	111,0	49,7	429	75	+ 18106
Mg Cl ₂	95,0	43,3	392	72	—
Co Cl ₂	129,8	44,3	306	—	—
Ni Cl ₂	129,8	50,7	304	—	—
N ₂ H ₄ SO ₄	132,0	75,8	724	76	— 1950
Na ₂ SO ₄	142,0	53,7	678	63	+ 708
Mg SO ₄	120,0	45,4	348	37	+ 20304
Zn SO ₄	161,2	46,2	332	34	+ 18548
Cu SO ₄	159,5	44,5	316	33	+ 16298
Mn SO ₄	151,1	48,8	298	—	+ 14170

hat aber ein kleineres Volumen und geringere Wärmeabsorption. Das Leitungsvermögen von SrN₂O₆ ist meines Wissens noch nicht bestimmt worden, in anderen Beziehungen aber steht es hinter dem BaN₂O₆. Bei den zweiwerthigen Chloriden ist die Reihenfolge wieder dieselbe, bezüglich deren Diffusion, Leitung und Wärme-

wirkung, dagegen sind die Molecularvolumina weniger regelmässig. In der Gruppe der Sulfate stehen die einzelnen Salze in Bezug auf Diffusion und Leitungsvermögen in derselben Reihenfolge; die Sulfate des Zinks, Magnesiums und Kupfers sind einander in beiden Beziehungen ziemlich ähnlich. Interessant ist, dass schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron etwa doppelt so grosse Werthe für Diffusion und Leitungsfähigkeit besitzen als die anderen, angeführten Sulfate. Die Zahlenwerthe für Molecularvolumen und Lösungswärme sind in dieser Gruppe ganz unregelmässig, und in der That kommen in Hinsicht auf Diffusionsgeschwindigkeit und Wärmeabsorption die wasserfreien Salze in umgekehrte Reihenfolge zu stehen. Eine Uebereinstimmung in diesem Falle ist allerdings kaum zu erwarten, da diese Salze sich beim Auflösen mit grossen und sehr verschiedenen Wassermengen verbinden.

Bevor ich zu weiterer Besprechung dieser Analogien übergehe, will ich auf einige andere Thatsachen hinweisen.

Kohlrausch hat gezeigt, dass die Säuren HCl , HBr , HJ und HNO_3 fast genau das gleiche Leitungsvermögen besitzen. Es ist nun sehr interessant, zu wissen, wie diese Verbindungen sich hinsichtlich ihrer Diffusionsschnelligkeit verhalten. Ich habe keine Versuche mit denselben ausgeführt, aber glücklicherweise sind alle vier von Graham untersucht worden, und ich gebe nachstehend seine Resultate, in der oben erwähnten Weise reducirt. Die beim Auflösen eines Aequivalentes jeder Säure entwickelte Wärmemenge ist beigelegt.

Formel	Molec.-Gewicht	Diffund. Molek.	Leitungsvermögen	Lösungswärme
HCl	36,5	989	323	17500
HBr	81,0	965	311	20000
HJ	128,0	994	328	19000
HNO_3	63,0	977	334	7500

Die Uebereinstimmung könnte nicht besser sein, da die vier Säuren in Hinsicht auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit einander ebenso nahe stehen als in ihrem Leitungs-

vermögen. Die Lösungswärme der drei ähnlich constituirten Säuren sind wenigstens annähernd dieselben, die der Salpetersäure dagegen viel geringer.

Unter allen diesen Analogien scheint die am leichtesten zu erklärende diejenige zwischen Wärmeabsorption und Diffusionsgeschwindigkeit zu sein. Das Latentwerden einer grossen Wärmemenge deutet auf die Leistung einer entsprechend grossen Arbeit. Die Arbeit in diesem Falle wäre etwa das Auseinanderreissen der grösseren Molekel-complexe in kleinere, und die hierbei entstandenen kleineren Gruppen würden sich in der Lösung natürlich mit grösserer Leichtigkeit bewegen können als die grösseren Aggregate. Andererseits aber dürfen wir kaum von einem Salze mit grossem Molecularvolumen eine schnelle Diffusion erwarten. Nun ist es möglich, dass grosse Wärmeabsorption und grosses Molecularvolumen einander entsprechen und sich compensiren, sodass die Diffusion von beiden unabhängig zu sein scheint. Eine Lösung dieser Frage kann ich zur Zeit nicht geben; ich begnüge mich hier mit Anführung der Thatsachen und dem Hinweise auf ihre gegenseitigen Beziehungen. Ganz anders ist es dagegen mit den Beziehungen zwischen Diffusion und electrolytischer Leitung. In beiden Fällen ist eine Molecularbewegung der in Betracht kommende Factor, und obwohl auf den ersten Blick eine Erklärung hier eben so schwierig wie dort scheinen mag, bietet sich hier doch ein Anhaltspunkt.

Zunächst ist hier an die Theorie der Constitution von Lösungen, wie sie von Clausius¹⁾, Williamson²⁾ u. a. gegeben wurde, zu erinnern. Clausius nimmt an, dass in einer Lösung, z. B. von NaCl, die zwei Atome nicht absolut fest aneinander gebunden seien, sondern infolge ihrer eigenen lebhaften Bewegungen und der zahlreichen Zusammenstösse mit anderen nicht selten vonein-

1) Clausius, Pogg. Ann. **101**. p. 338. 1857.

2) Williamson, Chem. Soc. Qu. Journ. **4**. p. 229; Lieb. Ann. **77**, p. 37. 1851.

ander losgerissen, sich getrennt fortbewegen und durch ihren Zusammenstoss mit anderen Molekeln zum Zerfall dieser Anlass geben können. Dabei können die Geschwindigkeiten, mit welchen diese getrennten Theilchen sich fortbewegen, ganz verschieden sein, und was als die Geschwindigkeit der Molekel NaCl in einer Lösung angesehen werden darf, ist wahrscheinlich die Summe der Geschwindigkeiten der beiden Componenten. Die Wirkung des galvanischen Stromes auf ein solches System wird nun die sein, dass die nach wie vor lebhaften Bewegungen der Atome nicht mehr in der regellosen Weise wie vorher geschehen, sondern mehr und mehr in Richtungen gelenkt werden, die der Strombahn parallel sind. Von den Electroden werden die positiven Atome nach der einen, die negativen nach der andern Seite gezogen, wodurch die Electrolyse zu Stande kommt.

„Betrachtet man im Innern dieser Flüssigkeit, während die electriche Kraft wirkt, ein kleines auf der Richtung der Kraft senkrechtes Flächenstück, so gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Theilmoleküle in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Theilmoleküle in negativer als in positiver Richtung. Da nun für jede Art von Theilmolekülen zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuss von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das Vorige auch einfacher so ausdrücken: es geht eine gewisse Anzahl positiver Theilmoleküle in positiver und eine Anzahl negativer Theilmoleküle in negativer Richtung durch das Flächenstück. Die Grösse dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich zu sein, weil sie ausser von der treibenden Kraft, welche für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei verschiedenartigen Theilmolekülen aus mehreren Gründen verschieden sein kann.“ Clausius¹⁾.

1) Clausius, Pogg. Ann. 101. p. 350. 1857.

Das Verhältniss der Anzahl der negativen Atome oder Theilmolekeln, welche durch das Flächenstück hindurchgehen, zu der Anzahl der gleichzeitig zersetzten Molekeln wird von Hittorf in seinen bekannten Abhandlungen über die „Wanderung der Ionen“¹⁾ die Ueberführungszahl genannt und mit dem Buchstaben n bezeichnet. Er hat ferner gezeigt, dass dieses n gleich ist dem Verhältniss zwischen der Geschwindigkeit der negativen Atome und der Summe der Geschwindigkeiten der positiven und der negativen Atome. Kohlrausch in seinen oben erwähnten Abhandlungen drückt das Verhältniss aus als:

$$n = \frac{v}{u + v},$$

wo v die Geschwindigkeit der negativen und u die der positiven Atome bedeutet, und er hat aus den vielen von Hittorf bestimmten Zahlenwerthen die den verdünnten Lösungen entsprechenden ausgerechnet. Er hat ferner gezeigt, dass v , die Beweglichkeit eines negativen Atoms, z. B. des Cl, dieselbe ist in seinen sämtlichen Verbindungen, in HCl, KCl, BaCl₂ u. s. w. Dieselbe Regel gilt für positive Atome, wie K in KOH, KCl und KNO₃.

Vergleicht man nun die Zahlenwerthe n in irgend einer Gruppe mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Salze derselben Gruppe, so ergibt sich, dass in den Fällen, wo n gross ist, die Diffusionsgeschwindigkeit eine geringe ist, und in der That ist fast in jeder Gruppe das Product aus n und der Diffusionsgeschwindigkeit, welche ich kurz d nennen will, eine nahezu constante Zahl. So finden wir bei den zweiwerthigen Chloriden:

	$\frac{n}{2}$	d	$\frac{n}{2}d$
BaCl ₂	0,618	450	277
SrCl ₂	0,655	432	283
CaCl ₂	0,673	429	288
MgCl ₂	0,682	392	267

1) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 176. 1853; 98. p. 1. 1856; 103. p. 1. 1858; 106. p. 337. 1859.

Bei KCl, KBr und KJ

	n	d	nd
KCl	0,515	803	413
KBr	0,514	811	416
KJ	0,505	823	415

Bei den Sulfaten

	$\frac{n}{2}$	d	$\frac{n}{2}d$
MgSO ₄	0,630	348	219
ZnSO ₄	0,640	332	212
CuSO ₄	0,645	316	204.

Aus diesen Tabellen scheint im allgemeinen hervorzugehen, dass

$$n:n' = d':d, \text{ d. h. } \frac{n}{v+u} : \frac{n'}{v'+u'} = d':d.$$

Aber wie oben bemerkt ist v' gleich v , mithin

$$d:d' = v + u : v + u'.$$

oder in Worten ausgedrückt: die Diffusionsgeschwindigkeit eines Salzes ist proportional der Summe der Geschwindigkeiten, mit welcher seine Bestandtheile während der Electrolyse sich bewegen. Wir verstehen nunmehr den Zusammenhang meiner Resultate mit denen Kohlrausch's, da derselbe gezeigt hat, dass das Leitungsvermögen ebenfalls von den Geschwindigkeiten der Componenten abhängig ist. Von dieser Annahme ausgehend, berechnete er das Leitungsvermögen vieler Salze, und die so erhaltenen Werthe stimmen mit den durch den Versuch gefundenen sehr gut überein.

Diese Beziehung ist um so interessanter, als die Wahrscheinlichkeit derselben schon vor vielen Jahren von Wiedemann¹⁾ ausgesprochen wurde.

Es scheint demnach, dass das Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen ebenso gültig ist vor der Electrolyse einer Salzlösung als während derselben, da im entgegengesetzten Falle obige Analogien kaum erklärlich wären.

1) Wiedemann, Pogg. Ann. **104**. p. 170. 1858. Siehe auch Maxwell, „Theorie der Wärme“, übers. v. Auerbach, p. 318.

Verschiedene andere Thatsachen scheinen überdies eine Beziehung zwischen Diffusion und Leitung zu beweisen. Beide wachsen mit der Temperatur, und nach den Graham'schen Untersuchungen scheint die Zunahme in der erstern etwa so gross zu sein, wie sie Kohlrausch für letztere bestimmte. Der Einfluss der Temperatur auf die Diffusion ist bis jetzt nur für wenige Salze ermittelt und auch da nicht mit vollkommener Sicherheit. Ferner hat Graham gezeigt, dass bei fast allen der von ihm untersuchten Salze die Diffusionsgeschwindigkeit mit wachsender Concentration abnimmt. Dies gilt in der nämlichen Weise vom Leitungsvermögen, und die Erklärung ist in beiden Fällen die gleiche: in concentrirten Lösungen beeinträchtigt, wie Kohlrausch bemerkt, jede Molekel gewissermassen die Bewegungen der anderen, und diese Interferenz lässt sich in dem einen Falle durch eine verminderte Zunahme der Diffusion, im andern durch langsames Wachsen des Leitungsvermögens nachweisen. In der That tritt, wenn man sämtliche der obigen Daten in Betracht zieht, die Allgemeinheit der Analogien hervor. In dem einen Falle ist die Anzahl der Molekeln, in dem andern die durch dieselben fortgepflanzte Bewegung das in Betracht kommende Moment, und dass sie gewisse Beziehungen zeigen, ist keineswegs auffallend. Ob die Molekeln sich während der Diffusion mit derselben absoluten Schnelligkeit bewegen, wie während der Electrolyse, vermag ich nicht zu sagen, aber durch das Vorhergehende scheint bewiesen zu sein, dass falls bei letzterer eine Beschleunigung stattfindet, dieselbe für alle Salze jeder Reihe die gleiche sein muss.

Zur weitem Erkenntniss dieser Verhältnisse ist die Feststellung einiger anderer Daten erforderlich. So sollte die Diffusion der Elemente Cl und Br in wässriger Lösung von neuem untersucht, und womöglich genauere Ermittlungen über den Einfluss der Temperatur vorgenommen werden. Die Kenntniss der Diffusionsgeschwindigkeit der alkalischen Hydrate ist ebenfalls sehr wünschenswerth, und

wenn obige Schlüsse von allgemeiner Geltung sind, müssen diese Körper durch rasche Diffusion wie durch grosses Leitungsvermögen ausgezeichnet sein. Auch Phosphate und Carbonate verdienen weitere Untersuchung, und ich gedenke, dieselben zum Gegenstand späterer Versuche zu machen.

Erst nach vollendetem Drucke meiner Dissertation ist eine Arbeit von Schuhmeister¹⁾ über denselben Gegenstand zu meiner Kenntniss gekommen. In einer kurzen Bemerkung am Schlusse derselben spricht der Verfasser die Ansicht aus, es bestehe ein Zusammenhang zwischen Leitungsvermögen, Reibung und Diffusion einiger Lösungen, da sich dieselben bezüglich aller drei in derselben Reihenfolge anordnen.

Tübingen, im September 1879.

V. Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte; von H. A. Lorentz.

(Für die Annalen vom Hrn. Verfasser bearbeitet.)²⁾

§ 1. Die von Maxwell aufgestellte electromagnetische Theorie des Lichtes wurde bis jetzt nur noch auf die allgemeinen Gesetze der Lichtfortpflanzung und auf die Vorgänge bei der Reflexion und Refraction angewandt. Behufs einer weitem Vergleichung mit den Thatsachen habe ich untersucht, was sich aus derselben über den Zusammenhang zwischen den Brechungsexponenten n und der Dichte d eines Körpers ableiten lässt.

1) Schuhmeister, Untersuchungen über die Diffusion der Salzlösungen. Wien. Ber. April 1879.

2) Lorentz, Verhandelingen der Akad. v. Wet. te Amsterdam, Deel 18.