

kann, verschieden ist, aber sie giebt wenigstens eine Vorstellung von der Ordnung der betreffenden Gröſsen.

In den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie ist die hier besprochene Beschränkung in Bezug auf die erreichbaren Temperaturen nicht ausgedrückt. In diesen Gleichungen kommen nämlich, wie wir es in den oben betrachteten Aequivalenzwerthen gesehen haben, die reciproken Werthe der Temperaturen vor, und dabei sind die reciproken Werthe jener hohen Gränzttemperaturen ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt. Darin liegt nun freilich eine Ungenauigkeit, indessen wird man bei der normalen Höhe jener Gränzttemperaturen gewiß zugestehen, daß dieses nur eine solche Ungenauigkeit ist, wie sie fast jeder physikalischen Gleichung anhaftet, indem es nur wenige physikalische Gleichungen giebt, die in der Form, in welcher man sie bei den wirklich vorkommenden Processen anwendet, auch in aller Strenge bis ins Unendliche anwendbar sind.

Bonn, Dezember 1876.

VI. *Ueber den galvanischen Widerstand der Haloidverbindungen*¹⁾; von R. Lenz.

Angeregt durch eine Untersuchung Hittorf's²⁾ über die Elektrolyse eines Gemenges von KCl und KJ, aus

- 1) Diese Untersuchungsreihe war bereits Mitte October zum Abschlufs gelangt, ist aber wegen verschiedener Umstände erst jetzt ^{30. Nov.} 12. Dec. 1876 der Akademie (zu St. Petersburg) vorgelegt worden. Doch habe ich über dieselbe bereits am ^{2.} 14. Nov. der hiesigen physikal. Gesellschaft referirt, bevor mir Kohlrausch's Abhandlung im 10. Heft von Pogg. Ann. pro 1876 bekannt war.

- 2) Diese Ann. Bd. CIII, S. 1.

welcher er gefunden, daß die Leitungsfähigkeit dieser Salze bei gleicher Anzahl Molekeln in den Lösungen einander gleich sind, ferner auch durch eine Bemerkung Quincke's¹⁾, daß aus den Versuchen Hittorf's der eben ausgesprochene Satz nicht mit Nothwendigkeit folge, habe ich für eine größere Anzahl von Haloïdverbindungen verschiedener Basen die galvanischen Widerstände untersucht. Ein fernerer Umstand, der mich veranlaßte der Untersuchung gerade solche Verbindungen zu unterwerfen, lag darin, daß diese Verbindungen so ausnehmend gleiche physikalische Verhältnisse zeigen, namentlich für die einwerthigen Basen; es ließ sich daher erwarten, daß auch in der Leitungsfähigkeit ihrer Lösung eine gesetzmäßige Beziehung leichter werde nachweisbar seyn, als für andere complicirtere Verbindungen.

Die Beschreibung meiner hierauf bezüglichen Untersuchungen wird demnächst mit allen nöthigen Details im „*Bulletin de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg T. X*“ erscheinen, so daß ich hier dieselbe nicht nochmals anzuführen brauche; ich kann das um so mehr unterlassen, als die Untersuchungsmethoden nichts Neues bieten. Nur einige Bemerkungen will ich hier einfügen, bevor ich die Resultate der Untersuchung mittheile.

Alle Salze wurden in verdünnten Lösungen angewandt und wurden in chemisch äquivalenten Mengen gelöst, so daß angenähert $\frac{1}{4}$ Äquivalent auf 1000 Gr. Wasser genommen wurden. Die Salze waren die reinsten, die ohne ausdrückliche Bestellung im Handel zu beziehen sind; sie wurden ziemlich trocken gewogen und dann die Lösung durch Zusatz einer gewogenen Wassermenge auf die gewünschte Concentration gebracht. Nur für zwei Gruppen von Verbindungen, die unten angeführt werden sollen, wurde der Salzgehalt maafsanalytisch durch Titriren mit Silberlösung bestimmt. Die Widerstände der Lösungen konnten nicht nach der Methode von Kohlrausch²⁾ mit

1) Diese Ann. Bd. CXLIV, S. 178.

2) Diese Ann. Bd. CLIV, S. 1.

alternirenden Strömen gemessen werden, da mir die Apparate dazu fehlten, ich habe daher das alte Verfahren von Horsford angewandt. Bei genügender Vorsicht giebt diese Methode sehr wohl brauchbare Resultate und mir will scheinen, daß dieselbe vielfach unterschätzt wird. Alle in dieser Abhandlung angeführten Widerstände beziehen sich auf eine Flüssigkeitssäule von 10 Cm. Länge und 6,58 Cm. Querschnitt und sind alle in Quecksilber-einheiten ausgedrückt. Ferner sind auch die Widerstände, die unter einander verglichen werden, auf dieselbe Temperatur, nahezu 18° reducirt.

Diese Angaben mögen genügen, auf alles Nähere verweise ich auf die citirte Originalabhandlung.

In der folgenden Tabelle theile ich nun die Resultate der Untersuchungen mit. Hier steht neben dem Namen des Salzes der gefundene Widerstand unter w , die Dichtigkeit der Lösung d , dann das Product wd und endlich unter r der Mittelwerth für alle Haloïdverbindungen einer Base, wobei indessen die in Klammern eingeschlossenen Werthe von wd nicht berücksichtigt sind. Ich bemerke nochmals, daß alle diese Widerstände sich auf eine Temperatur beziehen.

	w	d	wd	r
(K J) ²	30,00	1,060	31,80	
(K Br) ²	30,04	1,032	30,99	
(K Cl) ²	31,48	1,023	32,20	31,68
(K Cy) ²	31,27	1,015	31,74	
(Am J) ²	30,59	1,044	31,94	
(Am Br) ²	30,12	1,026	30,90	
(Am Cl) ²	32,07	1,007	32,29	31,71
Ba J ²	36,61	1,081	39,45	
Ba Br ²	36,28	1,063	38,57	
Ba Cl ²	41,29	1,054	(43,63)	39,01

	<i>w</i>	<i>d</i>	<i>wd</i>	<i>r</i>
(Na J) ²	40,47	1,050	42,50	
(Na Br) ²	39,80	1,037	41,27	
(Na Cl) ²	39,23	1,020	40,01	41,26
Ca J ²	45,63	1,049	47,87	
Ca Br ²	45,52	1,034	47,07	
Ca Cl ²	(60,52)	1,014		47,47
Zn J ²	46,87	1,067	50,01	
Zn Br ²	47,83	1,049	50,18	
Zn Cl ²	48,54	1,029	49,95	50,05.

Aus dieser Tabelle sieht man, daß die Widerstände *w* innerhalb einer Gruppe, d. h. für Haloïdverbindungen einer Base einander sehr nahe stehen; eine Ausnahme machen nur die in Klammern eingeschlossenen Werthe für die Lösungen von BaCl² und CaCl². Doch sind diese Abweichungen sicher nur Fehlern zuzuschreiben und rühren davon her, daß die benutzten Salze Wasser enthielten. Für CaCl² habe ich dies direct nachgewiesen an zwei neuen Lösungen von CaCl² und CaBr²; die Producte *rd* für diese zwei Lösungen betrugen resp. 55,55 und 40,69, also wiederum für das erste Salz vielmehr als für das zweite. Bei der Titrirung mit Silberlösung wurde von der letzteren zur Neutralisation verbraucht: für CaCl² 16,83, für CaBr² hingegen 22,93, während diese Mengen hätten gleich seyn müssen. Berechnet man aus diesen Daten die Widerstände für Lösungen von solcher Stärke, daß zum Neutralisiren 27,66 Cm. Silberlösung erforderlich wären, so erhielt man die Widerstände für aequivalente Lösungen:

für CaCl² 33,81, für CaBr² 33,74.

Eine Prüfung für BaCl² hielt ich weiter nicht für erforderlich.

Ein genauerer Einblick in die Zahlen obiger Tabelle zeigt jedoch, daß im Allgemeinen in jeder Gruppe der Widerstand der Jodide der geringste, der der Chloride

der größte ist, während die letzteren die geringste, die ersteren hingegen die größte Dichtigkeit zeigen. Es läßt sich daher erwarten, daß die Producte wd weniger von einander differiren werden als die Widerstände w . Diese Producte stehen unter wd ; wie man sieht ist dieses im Allgemeinen zwar nicht der Fall, für die Zinksalze erhält man jedoch durch die ausgeführte Multiplication eine fast vollständige Uebereinstimmung der Zahlen, indem die größte Differenz noch nicht 0,5 Proc. beträgt, also geringer ist als die Fehler der Widerstandsmessungen. Die Uebereinstimmung, welche für die Zinksalze gefunden wurde, ist deshalb von größerer Wichtigkeit, weil dieses die einzige Gruppe ist, in welcher der Salzgehalt der Lösung analytisch bestimmt worden war, und die Resultate dieser Gruppe daher weit mehr Zutrauen verdienen als die der übrigen.

Es lag nach dieser Erfahrung nahe zu vermuthen, daß die noch bestehenden Schwankungen von wd in den übrigen Gruppen der Salze dem Umstande zuzuschreiben sind, daß die Salze nicht ganz rein oder nicht ganz trocken waren. Um mich hiervon zu überzeugen, machte ich noch eine Reihe von Messungen an den Kalisalzen, denen ich Rhodankali, statt K Cy, zufügte. Hierbei aber bestimmte ich den relativen Salzgehalt durch Titiren mit Silberlösung ($\frac{1}{10}$ Normallösung). Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt. Hier bedeutet w den beobachteten Widerstand, v das zum Neutralisiren erforderliche Volumen der Titirflüssigkeit, r die auf äquivalenten Salzgehalt reducirten Widerstände, d die Dichtigkeit und rd wiederum das Product aus r und d .

	KJ	KBr	KCl	KRn
w	26,82	27,08	28,28	29,30
v	28,05	28,32	27,83	27,64
r	26,91	27,43	28,15	29,04
d	1,0322	1,0230	1,0225	1,0138
rd	27,76	28,05	28,77	29,43
Mittel:		28,50		
Diff.	2,6	1,6	1,0	3,2

Auch diese Versuche zeigen demnach, daß bis auf 2 oder 3 Proc. das Product rd eine Constante ist und daß auch das Rhodankalium einen gleichen Widerstand besitzt, wie die Haloïdverbindungen, trotz der complicirten Zusammensetzung desselben.

Die Bedeutung, welche hier das Product rd hat, kann folgendermaassen aufgefaßt werden. Zwischen den Lösungen von Salzen einer Gruppe bestehen geringe Differenzen, welche man dem Einflusse der Contraction zuschreiben kann. Denkt man sich nun die Lösungen immer weiter verdünnt, in demselben Maasse aber auch den Querschnitt vergrößert, so nähert sich die Dichtigkeit der Lösung immer mehr der Einheit und der Einfluß der Contraction nimmt zugleich ab. Man ersieht auf diese Weise schließlich einen Gränzwert, wo die Dichtigkeit 1 und der Widerstand rd ist. Bei diesem Gränzwert sind dann die Widerstände der verschiedenen Haloïdverbindungen einander gleich. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, verglich ich die Widerstände zweier äquivalenter Lösungen von KJ und KCl , die gegen die früher benutzten etwa zur Hälfte verdünnt waren, beide jedoch in demselben Verhältnisse. Hierbei fand ich:

Stärkere Concentr.	für KCl	31,48;	schwächere	30,37
"	"	" KJ	30,00;	" 30,00
	Diff.	1,48		0,37.

In diesen Zahlen ist zu bemerken, daß der Querschnitt der schwächeren Lösung genau doppelt so groß war als der der stärkeren, direct vergleichbar sind die Widerstände für die Lösung nicht, weil sie sich nicht auf dieselbe Temperatur beziehen; in jeder Reihe aber waren die Temperaturen des Jodid und Chlorid dieselben. Die Dichtigkeiten der verdünnten Lösungen waren für $KCl = 1,012$, für $KJ = 1,030$ und daher sind die Producte rd

für KCl	starke Lösung	32,20;	schwache Lösung	30,73
" KJ	"	"	31,80;	" 30,89
Diff.		0,40;		0,16

Aus diesem Vergleich sieht man in der That, daß bei schwächeren Lösungen die Widerstände einander näher stehen (Diff. 0,37) als bei stärkeren (Diff. 1,48); daß dieser Unterschied aber verschwindet, wenn man das Product rd bildet.

Um den Einfluß eines noch stärkeren Concentrationsgrades zu prüfen, bereitete ich neue Lösungen von KJ und KCl, die 2 Aequivalente Salz auf 1000 Gr. Wasser enthielten und verdünnte dann diese Lösungen auf $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$, und $\frac{1}{8}$ Aequivalent. Die erste Lösung war schon recht stark; die des KJ betrug etwa 33 Proc. In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Prüfung mitgetheilt:

		r	d	rd	Diff. Proc.
2 Aequiv.	KJ	9,011	1,218	10,97	
	KCl	9,961	1,086	10,81	
1 Aequiv.	KJ	17,065	1,1145	19,01	0
	KCl	18,12	1,046	19,00	
$\frac{1}{2}$ Aequiv.	KJ	27,77	1,068	29,66	+ 0,1
	KCl	28,98	1,026	29,75	
$\frac{1}{4}$ Aequiv.	KJ	53,77	1,034	55,60	+ 0,6
	KCl	55,62	1,013	56,32	
$\frac{1}{8}$ Aequiv.	KJ	52,16	1,016	53,03	+ 0,1
	KCl	52,60	1,006	52,92	

Vergleichbar mit einander sind nur je zwei Versuche bei gleicher Concentration, bei verschiedenen Concentrationen waren die Temperaturen nicht ganz gleich. Für die letzte Lösung war der Querschnitt doppelt gegen den der früheren. Aus diesen mit besonderer Sorgfalt gemachten Versuchen folgt demnach, daß in der That das Product rd constant ist, innerhalb sehr weiter Gränzen.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen führen demnach zu dem Resultat:

„Schwache Lösungen von Haloïdverbindungen einer Base, mit gleicher Anzahl von Salzmolekeln, haben gleiche galvanische Leitungsfähigkeiten.“

Betrachtet man den Vorgang der Elektrolyse als eine Fortbewegung der mit Elektrizität behafteten Theilmolekel eines Salzes, wie er von Clausius¹⁾ und Quincke²⁾ aufgefaßt wird, so hat man den Widerstand einer Lösung als bedingt nicht direct durch die Eigenschaften der Elektrolyten aufzufassen, sondern durch die der Ionen oder richtiger der Theilmolekel, die durch Elektrolyse entstehen. Was in dieser Beziehung Kohlrausch³⁾ von den Wasserstoffsäuren sagt, findet dann seine Anwendung auf alle Haloïdsalze einer und derselben Base. Auf Grundlage dieser Anschauungsweise läßt sich der oben ausgesprochene Satz auch so ausdrücken:

In äquivalenten schwachen Lösungen aller Haloïdsalze einer Base werden die Theilmolekel durch gleich grofse Scheidungskräfte und mit gleich grofser Geschwindigkeit an einander vorbeibewegt.

Da ferner bei den oben beschriebenen Versuchen innerhalb einer Gruppe stets gleiche Mengen derselben positiven Ione unter gleichen Verhältnissen fortgeführt werden, so kann man wohl mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sie auch dieselbe absolute Geschwindigkeit besitzen; unter dieser Voraussetzung würde man auch sagen können, daß die Molekel der Halogene gleich grofse absolute Geschwindigkeiten haben.

Bezeichnen wir die Verbindungen einer Base mit den verschiedenen Halogenen als R.Hl, so haben wir bei den selben folgende Widerstände:

	Na Hl	K Hl	Am Hl	Ca Hl	Ba Hl	Zn Hl
<i>r</i>	41,26	31,68	31,71	47,47	39,16	50,05.

Sucht man nach einem Zusammenhange zwischen diesen Zahlen und irgend welchen andern Eigenschaften der

1) Clausius Abhandlungen 1864, Bd. 2, S. 210 ff.

2) Diese Ann. Bd. CXLIV, S. 1.

3) Diese Ann. Bd. CLIX, S. 269.

Salze, so hat man, nach der Auffassung des Vorganges einer Elektrolyse, wie sie von Quincke und Clausius vertreten wird, sein Augenmerk nicht auf diejenigen Verbindungen der Elemente zu richten, in welchen sie in dem Elektrolyten enthalten sind, sondern auf diejenigen, welche bei der Elektrolyse auftreten. Von diesem Gesichtspunkte aus hat sich schon eine sehr einfache Beziehung zwischen den negativen Ionen und den Widerständen aufdecken lassen, so lange man die verschiedenen Verbindungen einer Base mit einander verglich. Von demselben Standpunkte aus gelangt man aber auch ferner zu einer einfachen Relation zwischen den Widerständen der Verbindungen verschiedener Gruppen und ihren positiven Ionen. Man muß aber hierfür eine Annahme über die Constitution der von der Elektrizität fortgeführten positiven Theilmolekel machen. Es soll nun darüber die einfachste gesetzt werden, die auch die größte Wahrscheinlichkeit unter Allen für sich hat, nämlich diejenige, daß die positiven Theilmolekel dieselbe Beschaffenheit haben, wie die an der Kathode auftretende Ione. Bei der Zersetzung z. B. des KCl erhält man an der Kathode Kalihydrat und Wasserstoff, zu je einem Aequivalent, und dieses sey denn auch die positive Theilmolekel. Ganz ähnlich werden die Molekel aller anderen von mir untersuchten Lösungen betrachtet, ausgenommen diejenige der Zinnchloridlösung, aus welcher ja Zn metallisch auscheidet.

In der folgenden Tabelle sind nun für diese Ionen die Summen der Aequivalentgewichte der Hydrate + Wasserstoff unter *A* aufgeführt, unter *r* die Widerstände der Lösungen und dann das Product *rA*.

	(NaHO+H) ²	(KHO+H) ²	(AmKO+H) ²	CaO ² H ² +2H	BaO ² H ² +2H	Zn
<i>A</i>	82,1	114,3	36	76	173,2	65
<i>r</i>	41,26	31,68	31,71	47,47	38,15	50,05
<i>rA</i>	3387	3620	$\frac{1}{3}$. 3426	3608	2. 3391	3253
		Mittel	3445			
Diff. in Proc.	1,7	5,1	0,6	4,7	1,5	5,5

Ein Vergleich der Zahlen dieser Tafel zeigt, daß das Product rA für alle Gruppen von Haloidverbindungen nahezu constant ist. Dabei ist jedoch zu bemerken, daß bei AmCl und BaCl^2 die Producte mit 3 und $\frac{1}{2}$ multiplicirt werden mußten, um sie den andern Producten gleich zu machen. Das Resultat dieser Betrachtung läßt sich in folgender Gestalt ausdrücken:

„Die galvanischen Widerstände von Haloïdverbindungen in schwachen Lösungen mit gleicher Anzahl von Molekeln der Salze sind den Aequivalentgewichten der positiven Ionen oder einfachen Multiplen derselben umgekehrt proportional.“

Wie weit dieses Gesetz allgemeine Anwendung findet, welche Einschränkungen man dabei machen muß, das zu unterscheiden, müssen fernere Untersuchungen lehren; daher es auch noch zu früh erscheint an dieses Resultat irgend welche theoretische Betrachtungen anzuknüpfen. Unbedingt auf alle Verbindungen läßt es sich nicht anwenden, denn nach diesem Satze müßten die Wasserstoffsäuren einen sehr großen Widerstand besitzen, während derselbe factisch sehr gering ist.

Es lassen sich aus dem angeführten Satze, oder auch aus der Clausius-Quincke'schen Auffassung mancherlei Folgerungen ziehen, deren Prüfung und Untersuchung mich gegenwärtig beschäftigt. Nur eine solche Folgerung sey hier mitgetheilt.

Es läßt sich nach dieser Auffassung erwarten, daß Elektrolyte, welche bei der Elektrolyse gleiche Ionen der Construction, wie der Menge nach, geben, auch gleiche galvanische Widerstände besitzen müssen, unabhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten. Einen solchen Fall bietet die Elektrolyse der Hydrate von Ba, K und Na, und diese Folgerung habe ich in der That bestätigt gefunden, da Lösungen dieser Hydrate mit gleicher Anzahl von Molekeln folgende Widerstände ergaben:

	BaO^2H^2	$(\text{NaHO})^2$	$(\text{KHO})^2$		
r	2. 19,27	19,59	19,76	Mittel	19,54
Diff.	1,4	0,3	1,1	Proc.	

Bemerkenswerth hierbei ist, daß der Widerstand bei Baryumhydrat wieder halbirt werden muß.

Nachdem dieser Aufsatz der Redaction dieser Annalen übergeben, bin ich mit einer Abhandlung des Hrn. F. Kohlrausch in den Nachrichten von der Königl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen, Sitzung vom 6. Mai 1876, bekannt geworden, in der er nachweist, daß die Beweglichkeit des Cl, J, Br, ebenso die des K und Am die gleiche ist, wie dies auch aus meinen Untersuchungen folgt. Daß der Widerstand einer Lösung von den sich bildenden Ionen bedingt ist, ist schon von Wiedemann (Galvan. I. Aufl., Bd. 1, S. 424. 1861; II. Aufl., Bd. 1, S. 632. 1872) ausgesprochen worden.

VII. *Ueber die dynamische Bedeutung der in der mechanischen Wärmetheorie vorkommenden Größen; von C. Szily in Budapest.*

Einer der wichtigsten physikalischen Grundbegriffe ist der der Temperatur. Alle Größen der Wärmetheorie, ja sogar sämtliche physikalische Größen stehen zu diesem in Beziehung. Und dennoch giebt es vielleicht keinen einzigen Begriff im Gebiete der Physik, der so unbestimmt und so unklar wäre, wie gerade dieser. Die rationelle Definition sowohl, wie auch das Maass der Temperatur basirt einzig und allein auf dem vielfach discutirten, aber derzeit noch immer nicht gehörig geklärten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie. Demzufolge ist eine strenge, unanfechtbare Begründung, ein rein dynamischer Beweis des zweiten Hauptsatzes nicht bloß für die Wärmetheorie,