

sich nicht in diese Form fügen. Ich kann daher das auf rein chemische Prozesse Bezügliche nur als eine Vermuthung bezeichnen, welche sich mir aufgedrängt hat, und auf welche ich bei dieser Gelegenheit hinweisen wollte.

Physikal. Inst. der Univ. Strassburg i. Els., Juli 1882.

VI. *Das electrische Leitungsvermögen
von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber;
von W. Kohlrausch.*

1. In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich aus dem Verlauf des electrischen Leitungsvermögens der Schwefelsäure den von G. Wiedemann, Beetz, F. Kohlrausch und Grotrian wiederholt gezogenen Schluss von neuem bestätigt gefunden, dass für das electrolytische Leitungsvermögen die Zähigkeit der leitenden Substanz neben anderen Factoren in hohem Grade massgebend ist. Dieser Schluss scheint für die bisher in der erwähnten Richtung eingehender untersuchten Lösungen durchweg berechtigt zu sein. Ja sogar für die Hydrate der Schwefelsäure, die wir doch wohl kaum noch als Lösungen aufzustellen berechtigt sind, behält er seine Gültigkeit. Zähigkeit und electrolytischer Leitungswiderstand zeigen hier einen durchweg ähnlichen Gang.

Aber auch nur für Lösungen ist bisher die Gültigkeit dieser Regel höchst wahrscheinlich gemacht. Dagegen wissen wir aus Arbeiten von Hittorf²⁾, von F. Braun³⁾ und von E. Wiedemann⁴⁾, dass z. B. für Haloide und Sulfide von Metallen und Metalloiden unsere Regel von dem Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Leitungsvermögen ihre Gültigkeit theilweise verliert. Durch neuere gelegentliche Beobachtungen von Hrn. Braun⁵⁾ bin ich dazu gekommen, die

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 69. 1882.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 84. p. 1. 1851.


3) F. Braun, Pogg. Ann. 154. p. 161. 1875.

4) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 154. p. 318. 1875.

5) F. Braun, vorstehende Abhandlung.

Leitung von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber und ihre Aenderung in weiten Temperaturgrenzen näher zu verfolgen.

2. Die drei Haloide des Silbers wurden folgendermassen dargestellt. 150 g chemisch reines Silber (aus der Gold- und Silberscheideanstalt von Rössler in Frankfurt) wurden zu salpetersaurem Silber gelöst und die Haloide mit Salzsäure, Bromkalium und Jodkalium ausgefällt, die Niederschläge, ohne sie aufs Filter zu bringen, sorgfältig ausgewaschen und unter möglichstem Ausschluss von Licht und organischer Substanz getrocknet. Das Chlorsilber war schneeweiss, und an sämtlichen Haloiden war auch später niemals eine Spur von Verunreinigung oder ausgeschiedenem Silber zu bemerken.

In einem -förmigen Glasrohr wurden die zur Untersuchung bestimmten Mengen der Verbindungen geschmolzen, sodass sie den horizontalen Theil des Rohres etwa zu Hälfte füllten, und an ihren Enden breite Electroden aus reinem Silberblech eingeführt, an welche die Haloide so fest und innig anschmelzen, dass sie erkaltet sich nicht mehr davon ablösen lassen. Sodann wurde das Glasrohr in ein vorgewärmtes grosses Sandbad eingesetzt, welches durch eine entsprechende Heizvorrichtung auf Temperaturen bis zu 700—800° dauernd und ziemlich gleichmässig erwärmt werden konnte. Da die Haloide durch Anhaften am Glasrohr dieses beim Erkalten bei ca. 100° zerrissen, musste das Sandbad gelegentlich lange Zeit Tag und Nacht geheizt bleiben.

3. Die Temperaturen des Sandbades wurden durch die Ausschläge eines Wiedemann'schen Galvanometers gemessen, durch dessen Drahtwindungen der Strom des im Sandbad befindlichen Thermoelementes aus Eisen und Platin lief. Bei der empirischen Calibrirung des Thermoelementes durch Vergleich mit einem neu controlirten Baudin'schen Quecksilberthermometer, welche im Paraffinbad sowie im Sandbad bis zu 340° hinauf vorgenommen wurde, zeigte sich die electromotorische Kraft nur bis etwa 150° proportional der Temperaturdifferenz der Löthstellen. Es wurde deshalb noch der Ausschlag beobachtet, den das Thermoelement

hervorbrachte, wenn die eine Löthstelle im Dampf von siedendem Schwefel sich befand (448°) — die andere Löthstelle wurde immer auf 0° gehalten — und diese Bestimmung, sowie die Calibrirung während der Dauer der Arbeit öfter wiederholt. Die Unterschiede der Ausschläge des Galvanometers für 448° erreichten bei verschiedenen, durch Wochen getrennten Bestimmungen nicht $0,5\%$. Auch überzeugte ich mich öfter, ob sich nicht der Widerstand des Elementes durch Beschädigung der Löthstellen, durchrosten und dergl. geändert habe. Die übrigen Widerstände der Leitung waren so abgeglichen, dass bei etwa 2 m Abstand von Spiegel und Scala für die ersten 100° ein Ausschlag von etwa 70 mm entstand.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers, welche an meinem Arbeitsplatze gelegentlich durch äussere Einflüsse hätte verändert werden können, wurde möglichst oft durch den etwa 200 mm betragenden Ausschlag controlirt, den ein anderes Thermoelement $\text{Fe}|\text{Pt}$ mit geringerem Widerstand lieferte, wenn seine Löthstellen auf 100° und 0° waren.

Im Sand lag das Thermoelement unmittelbar an dem ziemlich dünnwandigen Glasrohr an, welches das zu untersuchende Haloid enthielt. Die Grösse des Sandbades und die langsamen Temperaturänderungen, mit denen ich operirte, berechtigten mich, anzunehmen, dass unterhalb 200° meine Temperaturangaben (bezogen auf das Luftthermometer) selten um mehr als 1° , bis zu 500° nicht mehr als 5° fehlerhaft sind. Darüber hinaus können die Fehler grösser werden, da ich keine höher gelegenen Fixpunkte des Thermoelementes als 448° bestimmt habe.

4. Bezüglich der Widerstandsbestimmungen, die mit den in der letzten Arbeit beschriebenen Apparaten — also trotz der jedenfalls verschwindenden Polarisirbarkeit der Silberelectroden mit Wechselströmen — vorgenommen wurden, war ich in einer sehr günstigen Lage. Ich konnte nämlich durch Aenderung der Vergleichwiderstände am Universalrheostaten von Siemens, sowie durch Aenderung der electromotorischen Kraft des Helmholtz'schen Schlittenapparates die Empfindlichkeit in so weiten Grenzen reguliren,

dass ich im Stande war, Widerstände von 5 S.-E. bis zu 100 000 S.-E. rasch und leicht bis auf Fehler von höchstens ein Procent zu bestimmen. Mit allerdings weniger Sicherheit konnte ich noch Widerstände von 10 Millionen S.-E. messen. Für die nachstehenden Bestimmungen war eine derartige Versuchsanordnung sehr bequem, da die Leitungsfähigkeit der Silberhaloide ausserordentlichen Aenderungen mit der Temperatur unterliegt.

Ein wesentlicher Einfluss von Sprüngen und Rissen in der erstarrten Masse der leitenden Substanzen auf ihren Widerstand kann schon wegen der allmählichen Aenderung desselben nicht vorliegen. Es zeigten sich allerdings bei Jodsilber und auch bei Bromsilber Spuren solcher Sprünge, aber die aus dem Glasrohr herausgenommenen Stangen waren so compact, dass sie beim Anschlagen mit einem harten Gegenstand einen Klang gaben wie ein Porzellanstab. Dass eine eventuelle Leitung durch das Glasrohr bei hohen Temperaturen die Resultate nicht fälschen konnte, wurde durch Controlversuche ebenfalls constatirt.

Nachdem die Versuche an einer Partie eines Haloides beendet waren, liess man das Material erkalten. Aus Länge, Gewicht und specifischem Gewicht des vorsichtig aus dem Glasrohr losgelösten Stabes, der meist einen halbkreisförmigen Querschnitt hatte, wurde schliesslich der den beobachteten Widerständen entsprechende specifische Widerstand für die beobachteten Temperaturen berechnet.¹⁾

5. Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der Resultate für Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber und eine nach den Verhältnissen der Aequivalentgewichte hergestellte Mischung von Jodsilber und Chlorsilber. Die Temperaturangaben sollen innerhalb der oben bezeichneten Fehlergrenzen Temperaturen des Luftthermometers bedeuten. In $w \cdot 10^{-3}$ bezeichnet w den auf Quecksilber von 0° bezogenen specifischen Widerstand des Materials. Die Division durch 1000

1) War das Silberhaloid lange Zeit im Glasrohr geschmolzen gehalten, so war, wahrscheinlich durch Bildung und Eindringen von etwas kieselsaurem Silber in das Glasrohr, dasselbe gelegentlich bis zur Hälfte seiner Stärke dunkelbraun gefärbt.

ist vorgenommen, um zu einigermaßen übersichtlichen Zahlen zu gelangen. Um einen bequemen Vergleich mit den Lösungen zu geben, bemerke ich, dass für die bestleitende Schwefelsäure $w \cdot 10^{-3} = 14,5$ ist.

Tabelle I.

Jodsilber		Bromsilber		Chlorsilber		Chlorsilber + Jodsilber	
Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$
700	4,2	600	3,2	650	2,27	700	2,43
650	4,5	550	3,35	600	2,40	600	2,75
600	4,7	500	3,6	550	2,50	500	3,00
*550	4,9	450	4,2	510	3,5	450	3,2
500	5,0	440	4,9	500	5,8	400	3,5
450	5,12	430	6,0	493	10	350	3,8
400	5,4	*420	10	*487	15	300	4,3
350	5,8	411	15	480	20	268	6,2
300	6,25	405	20	473	30	*246	10
250	6,8	400	30	460	50	238	12,2
200	8,1	392	50	446	100	213	15
160	8,75	373	100	433	150	190	17,5
156	10	362	150	424	200	160	23,4
153,6	15	350	200	380	500	142	37
152	20	321	500	362	1 000	134	200
150,7	30	295	1 000	335	2 000	128	300
149,1	50	265	2 700	309	5 000	121,5	1 100
147,1	100	227	8 800	288	10 000	119,5	9 500
145,9	150	208	20 000	252	27 000	118	29 000
145,2	200	176	57 000	222	84 000	108	54 000
143	500	145	270 000	197	230 000	20°	2 000 000
140,6	1 000	113	1 100 000	147	1 600 000		
139,4	2 000	20°	3 000 000	20°	>3 000 000		
138,7	5 000						
138	10 000						
134	20 000						
131	50 000						
124	100 000						
114	200 000						
107	500 000						
86	1 000 000						

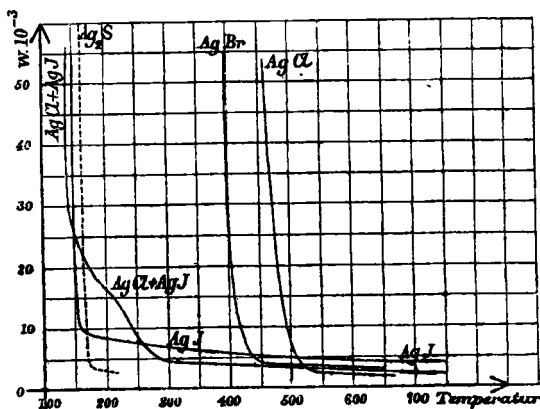
* bedeutet Schmelzpunkte.

Die Schmelzpunkte der Haloide habe ich zum Theil Zahlen von Rodwell¹⁾ entnommen, zum Theil habe ich sie selbst mit Hülfe des oben beschriebenen Thermoelements in einem kleinen Luftbade mit dreifacher Wandung bestimmt.

1) Rodwell, Proc. of the Roy. Soc. 25. p. 280—291 und 31. p. 291 bis 295.

Für Chlorsilber findet sich in den Lehrbüchern meist die Angabe, der Schmelzpunkt liege bei 260° . Rodwell gibt ihn in seiner ersten Abhandlung zu 350° , in der zweiten zu 451° an. Meinen Bestimmungen nach kann er nicht unter 485° liegen. Für Bromsilber liegt nach Rodwell der Schmelzpunkt bei 427° . Für Jodsilber findet er ihn bei 527° , ich bei etwa 540° gelegen. Der Schmelzpunkt des Gemisches von Jodsilber und Chlorsilber liegt nach meinen Bestimmungen bei 260° .

Ich habe in beistehender Figur die Theile der Curven gezeichnet, welche den Verlauf des Leitungswiderstandes mit



der Temperatur bis zu $w \cdot 10^{-3} = 50$ veranschaulichen. Aus der Tabelle I, sowie aus diesen Curven geht hervor, dass der Widerstand von geschmolzenem Chlorsilber und Bromsilber mit abnehmender Temperatur langsam und gleichmässig aufsteigt, etwas oberhalb des Schmelzpunktes rascher zu wachsen beginnt, um nach dem Erstarren ausserordentlich schnell zuzunehmen. Die Curven für AgCl und AgBr zeigen relativ zum Schmelzpunkt genau den gleichen Verlauf und bieten keine unerwarteten Eigenthümlichkeiten.

Jodsilber.

Ganz anders verhält sich das Jodsilber. Sein Widerstand nimmt zwar ebenfalls mit abnehmender Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes langsam zu, zeigt aber

beim Erstarren des Jodsilbers keine Spur irgend einer schnelleren Zunahme, sondern die Curve setzt sich langsam stärker steigend bis weit unterhalb des Schmelzpunktes fort, sodass das feste Haloid noch weit besser leitend bleibt, als die bestleitende Schwefelsäure. Aber plötzlich bei circa 150° macht die Curve eine scharfe Wendung, und nun steigt bei weiter abnehmender Temperatur der Widerstand noch weit schneller, als es bei den anderen Haloiden beim Erstarren der Fall ist.

Während von 700° bis herunter auf 156° $w. 10^{-3}$ von 4,2 zu 10 anwächst, steigt es bei weiterer Abnahme der Temperatur um nur 20° auf etwa 20000, und bei 107° ist $w. 10^{-3} = 500\,000$ geworden. Dabei zeigt sich ausserdem, dass zwischen Temperaturen von 150 und 140° der Widerstand gelegentlich fast momentan, vielleicht infolge nicht ganz gleichmässiger Temperaturänderung, um die Hälfte seines Betrages schwankt, während er vorher und nachher ganz stetig zunimmt. Ich habe die Curve für Jodsilber oft an der gleichen, und an verschiedenen Proben des Materials bei absteigender und bei aufsteigender Temperatur verfolgt, manchmal stundenlang die Scala nicht aus den Augen gelassen, sodass ein Zweifel über den Verlauf derselben völlig ausgeschlossen ist.

Damit wäre also im Jodsilber ein electrolytischer Leiter der Electricität gefunden — ich werde den Nachweis für den Ausdruck electrolytisch führen — der eine Aenderung seines Widerstandes beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand absolut nicht zeigt. Ein Zusammenhang zwischen electrolytischer Leitungsfähigkeit und mechanischer Zähigkeit ist demnach für Jodsilber undenkbar.

Was die rapide Zunahme des Leitungswiderstandes des AgJ bei 145° anlangt, so wissen wir aus den Untersuchungen von Rodwell¹⁾ u. a., dass das sich abkühlende Jodsilber bei dieser Temperatur unter starker Ausdehnung aus dem amorphen in den krystallinen Zustand übergeht, also eine Aenderung der molecularen Anordnung, vielleicht

1) l. c.

auch der Molecularstructur selbst erleidet, welche ohne Zweifel mit der starken Widerstandszunahme in unmittelbarem Zusammenhange steht.

Das Gemisch aus Chlorsilber und Jodsilber cf. Tabelle II und Figur, dessen Widerstand bei höheren Temperaturen zwischen denen der Componenten, dessen Schmelzpunkt aber weit tiefer als der der Componenten liegt, zeigt oberhalb dieses Schmelzpunktes die allmähliche Widerstandszunahme mit abnehmender Temperatur, wie die einfachen Silberhaloide; der Widerstand nimmt dann beim Erstarren bedeutend zu, um etwas unterhalb der Temperatur, bei der das Jodsilber seine Modification ändert, noch einmal sehr schnell zu wachsen. Ich möchte mich für dieses Material einstweilen auf die Zahlenangaben beschränken.

6) Als andere Haloide, die unterhalb ihres Schmelzpunktes noch verhältnissmässig gute electrolytische Leiter sind, kennen wir einstweilen aus den citirten Abhandlungen von F. Braun und E. Wiedemann Chlorblei, Bromblei und Jodblei.

Ich möchte mir erlauben, hier ausserdem noch einige Zahlen von Hittorf über Leitung von Halbschwefelkupfer Cu_2S und Schwefelsilber Ag_2S anzuführen. Beide Sulfide schmelzen erst bei Glühhitze. Hittorf hat seiner Zeit die Widerstände in Meter Platindraht von 0,5 mm Dicke angegeben. Ich habe nach seinen Zahlen unter der Annahme, dass das Platin den spec. Widerstand 0,0918 gehabt habe, folgende Tabelle berechnet.

Tabelle II. Zahlen von Hittorf.

Cu_2S		Ag_2S	
Temp.	$w \cdot 10^{-3}$	Temp.	$w \cdot 10^{-3}$
192	13	195	3,25
184	14,5	180,5	3,71
152	25	170	58
136	34	165,2	108
113	54	158,2	170
107	62	148	284
108	148	129,2	506
85	264	113,2	600
67	447	93	1660
51	790	84,1	2270
10	4470		
0	7430		

Man bemerkt in der Tabelle (und der punktirten Curve s. Figur für Ag_2S), dass für Cu_2S bei etwa 105° , für Ag_2S bei etwa 175° ebenfalls eine unverhältnissmässig starke Zunahme des Widerstandes mit abnehmender Temperatur innerhalb geringer Temperaturintervalle stattfindet. Hittorf hat nun ausserdem durch Beobachtung von Abkühlungsgeschwindigkeiten der Materialien, sowie dem Augenschein nach geschlossen, dass für die betreffenden Temperaturen eine erhebliche Erweichung des Sulfides eintritt, die ebenfalls auf eine Aenderung der Molecularstructur hinzudeuten scheint.

7) Eine Erklärung des auffallenden Verhaltens des Jodsilbers schon jetzt geben zu wollen, wäre verfrüht. Zu dem Ende müssen erst weitere Verbindungen mit ähnlichem Gange des Leitungsvermögens gefunden und bezüglich anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften miteinander verglichen werden. Soviel lässt sich aber schon jetzt sagen. Jodsilber zeigt eine enorme Zunahme des Widerstandes beim Uebergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand, dagegen ändert sich der Widerstand nicht, während es aus dem flüssigen in den amorph festen Zustand übergeht.

Bromsilber und Chlorsilber, von denen das erstere jedenfalls beim Erstarren krystallinisch wird, also einen Modificationswechsel erfährt, welche beide unterhalb des Schmelzpunktes keine Modificationsänderung mehr erleiden, zeigen eine der des Jodsilbers (bei 150°) analoge rapide Widerstandszunahme beim Erstarren selbst. Die meisten Salze leiten gelöst oder geschmolzen, d. h. wenn sie nach aussen wie amorph sich verhalten, unvergleichlich viel besser, als wenn sie krystallisirt sind, und ganz analog verhalten sich die Schwefelsäurehydrate.

Ausser bei Jodsilber fällt also bei den obenerwähnten Verbindungen mit den Aenderungen — Schmelzung oder Lösung — die eine totale Aenderung in der Grössenordnung des electrolytischen Leitungswiderstandes verursachen, auch der Uebergang aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand zusammen. Beim Jodsilber aber, wo dieser Modificationswechsel nicht mit der Aenderung des Aggregatzu-

standes Hand in Hand geht, ist der Wechsel in der Grössenordnung des Widerstandes nicht an die Aenderung des Aggregatzustandes, sondern an den Modificationswechsel geknüpft.

Demnach könnte man vermuthen, dass überhaupt bei electrolytisch leitenden Verbindungen für die Grösse des Widerstandes nicht sowohl der Aggregatzustand, als die Modification oder auch die Structur massgebend ist; dass etwa bei den Salzen, die beim Erstarren eine bedeutende Aenderung des Widerstandes zeigen, die Modificationsänderung beim Erstarren eintritt, während sie beim Jodsilber, vielleicht auch beim Schwefelsilber, für das ich nach Hittorf's Zahlen ein Verhalten ähnlich dem des Jodsilbers vermuthete, erst bei weit niedrigeren Temperaturen stattfindet. Weitere Versuche, die ich in nicht zu langer Zeit vornehmen zu können hoffe, führen die Frage vielleicht der Entscheidung etwas näher.

8. Es ist bekannt und kürzlich noch einmal von F. Braun constatirt worden, dass die Silberhaloide bei der Temperatur ihrer Schmelzpunkte und auch noch bei tieferen Temperaturen jedenfalls electrolytisch leiten. F. Braun hat bei hohen Temperaturen die Haloide galvanisch polarisirt und hat die Polarisation der Zellen noch bei Zimmertemperatur mit dem Electrometer gemessen. Es würde dies eigentlich als Beweis dafür, dass die Silberhaloide auch bei Zimmertemperatur electrolytisch leiten, völlig ausreichen, denn wenn die Combination $\text{Ag}|\text{AgJ}|\text{J}$ Polarisation zeigt, so muss Jodsilber ein electrolytischer Leiter sein.

Ich habe trotzdem die Polarisirbarkeit noch einmal auf einem ganz anderen Wege constatirt. Da es mir darauf ankam, zu erfahren, ob bei Zimmertemperatur die Silberhaloide polarisirbar seien, so musste ich des grossen Widerstandes einer kalten Silberhaloidzelle halber eine sehr hohe electromotorische Kraft anwenden, also am einfachsten auf die Electricirmaschine als Electricitätsquelle zurückgreifen.

In einem Porzellantiegel wurde z. B. Jodsilber geschmolzen, zwei feine Platindrähte eingeführt und das Ganze sehr langsam abgekühlt. Um ein ungefähres Urtheil über

die Electricitätsmenge zu erhalten, die die Jodsilberzelle passirte, wurde neben derselben ein Wasservoltameter eingeschaltet, welches folgendermassen hergestellt war. Ein Glasrohr, in welches zwei feine Platindrähte eingeschmolzen waren, wurde mit ausgekochtem Wasser beschickt, das Wasser noch einige Zeit im Rohr ausgekocht und dann das Rohr abgeschmolzen. Da das durch den Strom ausgeschiedene Gas unter sehr geringem Druck steht, so sieht man die Bläschen schon in grosser Menge aufsteigen, wenn man den Strom einer kleinen Holtz'schen Maschine hindurchschickt.¹⁾ Ich habe für meine Versuche die von Kundt construirte combinirte Reibungs- und Influenzmaschine der Holtz'schen Maschine vorgezogen. Letztere liefert freilich unter günstigen äusseren Umständen mehr Electricität, aber erstere hat den grossen Vorzug, dass bei ihr ein Polwechsel nicht stattfinden kann, und dass sie in ihrer Wirkung weniger von den Witterungsverhältnissen beeinflusst wird.

Im voraus sei bemerkt, dass die Haloidzellen mit den frisch eingeschmolzenen Electroden, ehe sie polarisirt wurden, niemals eine Potentialdifferenz zeigten. Die electromotorische Kraft der mit der Maschine polarisirten Zellen wurde mit Hülfe eines Thomson'schen Quadrantenelectrometers mit der eines Daniell verglichen. Ich setze im Folgenden die Potentialdifferenz eines Daniell gleich 100.

Bei Jodsilber mit Platinelectroden erhielt ich sehr leicht eine constante Polarisation = 61,8, welche sich ziemlich lange hielt und bei verschiedenen Proben des Materials keine nennenswerthen Unterschiede ergab. Vertauschte ich die Conductoren der Maschine gegen die Electroden, d. h. kehrte ich die Richtung des polarisirenden Stromes um, so sank die Polarisation sehr rasch auf Null und stieg nach einiger Zeit mit Umkehrung der Pole wieder auf ihren vollen Werth an. Am positiven Pol der Jodsilberzelle sah man nach längerem Durchgang des Stromes deutlich das dunkle Jod im durchscheinenden Jodsilber ausgeschieden.

1) Diese Methode, Wasserzersetzung durch den Strom einer Maschine zu zeigen, dürfte für die Vorlesung sehr geeignet sein.

Bei Bromsilber und Chlorsilber habe ich als Electrode, an der das Silber ausgeschieden werden sollte, ein Stück Silberblech eingeschmolzen und als zweite Electrode ein möglichst feines Kohlenstäbchen aus einer Edison'schen Glühlampe eingeführt. Auch diese Zellen zeigten sich gänzlich ohne Ladungen, so lange sie nicht vom polarisirendem Strom durchflossen waren.

Bromsilber ergab, nachdem der Strom der Maschine hindurch geschickt war, fast immer einen Maximalwerth der Polarisation zwischen 80 und 85, welcher aber, wie es bei der leichten Verflüchtigung und Diffusion des ausgeschiedenen Broms nicht anders zu erwarten war, sehr bald abnahm.

Chlorsilber leitet bei Zimmertemperatur von den drei Haloiden weitaus am schlechtesten, und infolge dessen bildeten sich offenbar statische Ladungen beim Durchgang des Maschinenstromes, denn zu Anfang war die Polarisation des Chlorsilbers scheinbar um so grösser, je länger polarisirt wurde; und trotzdem ich die ebenfalls aus Silberblech und Kohle bestehenden Electroden einander sehr nahe stellte, bekam ich Ausschläge, die gelegentlich etwa einer Polarisation von 200 entsprachen. Jedoch stets nahm der Ausschlag sehr rasch ab, blieb dann längere Zeit auf einem Werthe, dem eine Polarisation = 100 zugehört, und sank später allmählich auf Null.

Der Werth für Jodsilber 61,8 ist im besten Einklang mit dem kürzlich von F. Braun mitgetheilten Werth, und auch die weniger sicheren Angaben für Bromsilber (80—85) und Chlorsilber (ca. 100) entsprechen den von F. Braun ermittelten Zahlen in befriedigender Weise.

9. Die Hauptresultate vorliegender Arbeit lassen sich etwa folgendermassen aussprechen:

Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber leiten die Electricität bei Temperaturen oberhalb ihrer Schmelzpunkte weit besser als die bestleitende Schwefelsäure, d. h. als der überhaupt bestleitende flüssige Electricitätsleiter bei Zimmertemperatur.

Jodsilber leitet am schlechtesten, Chlorsilber am besten, und Bromsilber hält zwischen beiden etwa die Mitte.

Der Widerstand von Chlorsilber und Bromsilber nimmt beim Erstarren derselben sehr stark und rasch zu und steigt beim Abkühlen auf 20° bis zu mehr als dem Millionenfachen des Anfangswerthes.

Jodsilber dagegen ändert seinen Widerstand beim Erstarren (540°) absolut nicht, sondern zeigt ein rapides Anwachsen desselben erst bei derjenigen Temperatur (145°), bei der es aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. Es besteht folglich mindestens bei Jodsilber zwischen der Zähigkeit und der electrolytischen Leitungsfähigkeit kein Zusammenhang, der dem bei den Salzlösungen und den Säuren bisher fast durchweg constatirten ähnlich wäre.

Alle drei Haloide leiten noch bei Zimmertemperatur electrolytisch.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg im Juli 1882.

VII. *Zur Multiplications- und Zurückwerfungs- methode; von E. Dorn.*

Bei mehreren Methoden der absoluten Widerstandsbestimmung, sowie bei anderen galvanischen Messungen bedient man sich des Multiplications- und Zurückwerfungsverfahrens, das wir Hrn. W. Weber verdanken.

Die zur Berechnung der Beobachtungen angewandten Formeln setzen voraus, dass der jedesmalige Inductionsstoss von verschwindend kurzer Dauer ist und genau in dem Augenblick erfolgt, wo die Nadel die Ruhelage passirt.

Die erste der eben genannten Bedingungen ist in einigen Fällen erfüllt, z. B. bei der Induction durch Stromschliessung, resp. -öffnung und hinreichend nahe wohl auch bei einem nicht zu schweren Magnetinductor; doch auch der geübteste Beobachter wird nicht im Stande sein, die Inductionsstösse genau rechtzeitig auszuüben.

Benutzt man aber, wie bei der ersten und zweiten