

Alors cette fonction peut se mettre sous la forme  $\varphi(U, V)$ ,  $\varphi$  désignant une fonction doublement convexe.

Prenons comme exemple, une fonction  $F(u, v)$  des deux variables complexes  $u = x + iy$ ,  $v = z + it$ , holomorphe dans un domaine. La fonction  $|F(u, v)|$  est sousharmonique en  $x, y$  et en  $z, t$ , donc en  $x, y, z, t$ .

Soit  $M(r, r')$  le maximum du module de  $F$ , lorsque  $|u| \leq r$ ,  $|v| \leq r'$ , la fonction  $M$  est sousharmonique en  $x, y$  et en  $z, t$ , car c'est le maximum, en chaque point, des valeurs de  $|F(ue^{i\vartheta}, ve^{i\vartheta'})|$  lorsque  $\vartheta$  et  $\vartheta'$  varient de 0 à  $2\pi$ . Or,  $M$  est constante lorsque  $x, y$  décrit une circonférence  $\log r = C^{te}$  et  $z, t$  une circonférence  $\log r' = C^{te}$ ; donc  $M(r, r')$  est une fonction doublement convexe de  $\log r$  et de  $\log r'$ : elle est continue par rapport à l'ensemble  $(r, r')$ . D'ailleurs, comme  $r^\alpha r'^\beta M(r, r')$  est aussi doublement convexe pour toute les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ , on voit que  $\log M(r, r')$  est doublement convexe en  $\log r, \log r'$ .

**ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. – Zur Dispersion von Salzlösungen. Eine Beziehung zwischen Dispersion und osmotischen Koeffizienten, von Georg Karagunis.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Ζέγγελη.

Gelegentlich von Konzentrationsbestimmungen von Elektrolytlösungen mit Hilfe des tragbaren Zeissinterferometers nach Haber-Löwe<sup>1</sup> beobachteten wir eine mit zunehmender Salzkonzentration stattfindende Wanderung des Nullstreifens des Interferenzsystems, welche wohl schon früher aufgefallen ist<sup>2</sup> und mit der verschiedenen Dispersion von Lösung und des zur Kompensation des Gangunterschiedes dienenden Glaskompensators, in Zusammenhang gebracht worden ist. In aller Kürze<sup>3</sup> seien diese Wanderungen folgendermassen erläutert:

Durch Überlagerung der roten (I) und blauen (II) Interferenzstreifen entsteht das im weissen Licht beobachtete Streifensystem (III) mit seinem farblosen Nullstreifen AB und den farbigen Streifen höherer Ordnung BC, AE u. s. v. Durch Verkürzung der optischen Weglänge, bei Einschalten einer Lösung mit grösserem Brechungsindex als Wasser, werden die Streifen nach rechts verschoben und zwar nach Massgabe der Dispersion

<sup>1</sup> F. HABER und F. LÖWE, *Z. f. Instrumentenkunde*, **30**, 1910, S. 321.

<sup>2</sup> R. MARC, *Chemiker-Ztg.* 1912, S. 537.

<sup>3</sup> G. KARAGUNIS, A. HAWKINSON und G. DAMKÖHLER, *Z. f. Phys. Chem. Abt. A* 151 S. 448, 1930. Dort ist eine ausführliche Darstellung gegeben.

der Lösung in verschiedenem Masse, bei normaler Dispersion die blauen stärker als die roten. Hat nun der Glaskompensator, der diese Verschiebungen messbar rückgängig macht, nicht genau die gleiche Dispersion der Lösung, sondern beispielsweise eine kleinere, so wird der Nullstreifen AB nicht mehr farblos, sondern gefärbt erscheinen, während der nächst höhere Streifen BC seine Farbe verliert und zum «weissen Nullstreifen» wird (siehe IV). Das bedeutet, dass für einen bestimmten Dispersionsunterschied zwischen Glaskompensator und Lösung eine Wanderung des Nullstreifens stattfindet. Diese Wanderungen sind inbesondere bei Gehaltsbestimmungen

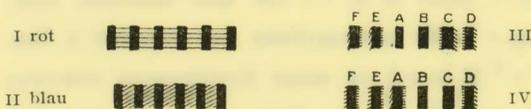


Fig. 1

erhebliche Fehler zu verursachen und in der zitierten Arbeit<sup>1</sup> haben wir ein Verfahren angegeben (Eichungen), mit dessen Hilfe die genannten

Schwierigkeiten umgangen werden, und man zu einer exakten Gehaltsermittlung auch bei solchen Lösungen gelangt, deren Dispersion grösser oder kleiner als die des eingeschalteten Kompensators ist.

Bei den durchgeführten Eichungen fiel es auf, dass die Anzahl von vollständigen Wanderungen des Nullstreifens, die ein Mass für die Verschiedenheit der Dispersion zwischen Lösung und Glaskompensator ist, in der Reihe der Chloride und Bromide vom  $\text{Li}^+$ - zum  $\text{Cs}^+$ -zunimmt, während sie umgekehrt in der Reihe der Fluoride vom  $\text{Li}^+$ - zum  $\text{Cs}^+$ -abnimmt.

Auf Grund der gemachten Messungen führen wir eine Überschlagsrechnung zur Ermittlung der Dispersion der untersuchten Lösungen durch, wobei es uns, wie ausdrücklich betont sei, nur auf die Abstufungen der Dispersionen der einzelnen Salzlösungen ankommt und nicht auf deren absoluten Werte, die mit einem systematischen für alle Salze gleichen Fehler behaftet sein können.

Es wurde für weisses Licht der Skalenwert der Interferometertrommel in verschiedenen Bereichen der Skala bestimmt. Die daraus abgeleitete Formel (I) stellt die Anzahl der Streifen Phasendifferenz (N) als Funktion der Trommelteile (T.T.) der Skala dar, und ist innerhalb der Messfehler identisch mit der von R. Gans und M. Bose<sup>1</sup> für ihr Instrument erhaltenen:

<sup>1</sup> G. KARAGUNIŞ, A. HAWKINSON und G. DAMKÖHLER (l. c.).

<sup>1</sup> R. GANS und M. BOSE *Z. f. Instrumentenkunde*, **36**, 1916, S. 137.

$$(1) \quad N = \int_0^{T.T.} S \cdot d(T.T.) = 5.150 \cdot 10^{-2} (T.T.) - 2.0 \cdot 10^{-6} (T.T.)^2$$

Dies berechtigt in erster Näherung auch die für die Wellenlängen  $\lambda = 6563 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 4861 \text{ \AA}$  von Gans-Bose erhaltenen Werte auch für unser Instrument als gültig anzunehmen (Formeln (2) und (3)). Unter der Annahme, dass das benutzte Licht nur aus roten ( $6563 \text{ \AA}$ ) und blauen ( $4861 \text{ \AA}$ ) Strahlen besteht, berechnen wir nach (2) und (3) die Anzahl der roten Streifen Phasendifferenz ( $N_r$ ) und die Anzahl der blauen ( $N_b$ ) die von T. T.-O bis T. T.-3000 an der festen Interferenzmarke vorbeiwandern:

$$(2) \quad N_r = \int_0^{T.T.} S_r \cdot d(T.T.) = 4.385 \cdot 10^{-2} T.T. - 3.5 \cdot 10^{-6} (T.T.)^2$$

$$(3) \quad N_b = \int_0^{T.T.} S_b \cdot d(T.T.) = 5.97 \cdot 10^{-2} T.T. - 4.69 \cdot 10^{-6} (T.T.)^2$$

Dann ermitteln wir die Anzahl der oben geschilderten Nullstreifenwanderungen ( $Z$ ) (bei Belichten mit weissem Licht), welche beim Verdünnen einer jeden Lösung von T. T.-O bis T. T.-3000 auftreten. Wegen dieser Nullwanderungen ist aber die Anzahl der an der festen Marke vorbeigewanderten roten Interferenzstreifen in Wirklichkeit nicht  $N_r$ , sondern  $N_r - Z$ ; denn um so viele Streifen sind die roten Strahlen, wegen ihrer geringeren Brechung, vor den blauen Strahlen zurückgeblieben. (Vgl. Schema).

Aus  $N_b$  und  $(N_r - Z)$  berechnen sich die Brechungsindizes für die Wellenlängen  $6563$  und  $4861$  nach den Formeln:

$$(4) \quad (n - n_o)_{\text{rot}} = \frac{(N_r - Z) \cdot \lambda}{2L}$$

$$(5) \quad (n - n_o)_{\text{blau}} = \frac{N_b \cdot \lambda}{2L}$$

worin  $n_o$  den Brechungsindex des Wassers und  $L$  die Länge der angewandten Kammer bedeuten.

Die Differenz von (4) und (5) dividiert durch die Konzentration  $m$  gibt uns die Dispersion der Lösung *bezogen* auf die Dispersion des Glaskompensators, da ja  $Z$  nichts anderes als die Differenz der Dispersion von

Lösung und Kompensator misst. Der Ausdruck  $\frac{n_b - n_r}{m}$  ist von der Konzentration unabhängig und für jedes Salz charakteristisch.

Tabelle I gibt die auf diese Weise erhaltenen Resultate wieder. In der dritten Spalte ist der osmotische Koeffizient  $f_0$  für die Salzlösungen aufgenommen. (vgl. weiter unten).

TABELLE I

Salzlösung	$\frac{n_b - n_r}{m} \cdot \frac{5}{10}$	$f_0$
LiF	24,65	0,93 <sub>2</sub>
	↑	↓
NaF	21,22	0,95 <sub>3</sub>
	↑	↓
KF	6,49	0,97 <sub>6</sub>
Libr	172,0	1,07 <sub>5</sub>
	↓	↑
NaBr	187,8	0,94 <sub>1</sub>
	↓	↑
KBr	191,4	0,88 <sub>5</sub>

Man entnimmt hieraus ohne weiteres, dass bei den Fluoriden die Dispersion vom  $\text{Li}^+$  zum  $\text{K}^+$  abnimmt, während sie bei den Bromiden in derselben Richtung zunimmt.

Diese Beobachtung brachte uns zu der Vermutung, dass es einen Zusammenhang zwischen der Dispersion eines Salzes in Lösung und dessen osmotischem Koeffizienten, für welche ja dieselbe Umkehrung der Abstufungen bei Chloriden, Bromiden einerseits und Fluoriden andererseits einwandfrei nachgewiesen ist<sup>1</sup>, existieren müsste. Wir prüften des weiteren diese Vermutung indem wir die in der Literatur bekannten Dispersionen von Salzlösungen mit den osmotischen Koeffizienten derselben Salze bei gleichen Konzentrationen verglichen. Das Ergebnis dieser Durchsicht bestätigte unsere Erwartung. In Tabelle II sind in der zweiten Spalte als Mass der Dispersion einer Lösung die Differenz der Molrefraktionen  $R_2 - R_1$  berechnet nach der Lorenz-Lorentz'schen Gleichung, für zwei verschiedene Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , in der dritten Spalte die osmotischen Koeffizienten  $f_0$ , definiert als das Verhältnis des wirklichen zum idealen Druck  $f_0 = \frac{P_w}{P_i}$ , für jeweils vergleichbare Konzentrationen, angegeben.

<sup>1</sup> K. FAJANS, und G. KARAGUNIS, *Z. f. ang. Chemie.* **43**, 1930, S. 1046, und G. KARAGUNIS, A. HAWKINSON und G. DAMKÖHLER (l. c.).

TABELLE II

	Salzlösung	$R_2 - R_1$	$f_0$	Salzlösung	$R_2 - R_1$	$f_0$	
$\lambda_1 = 3612$	LiBr	2,04	1,07 <sub>5</sub>	LiJ	7,86	1,10	$\lambda_1 = 3612$
$\lambda_2 = 2740$	RbBr	2,24	0,86	KJ	8,34	0,90 <sub>5</sub>	
$\lambda_1 = 3612$	LiCl	0,97	1,02	$\frac{1}{2}$ ZnCl <sub>2</sub>	0,23 <sub>0</sub>	0,89	$\lambda_1 = 6560$
$\lambda_2 = 2740$	NaCl	0,99	0,90 <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ CdCl	0,245	0,628	
	CsCl	1,16	0,82 <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ HgCl	0,373	0,28	
$\lambda_1 = 5890$	HJO <sub>3</sub>	0,785	0,78	LiClO <sub>3</sub>	0,68	0,947	$\lambda_1 = 3612$
$\lambda_2 = 4340$	LiJO <sub>3</sub>	0,705	0,89	NaClO <sub>3</sub>	0,74	0,918	

TABELLE III

Vergleich von Salzen, deren Kation gleichen Edelgastypus, aber verschiedene Ladung besitzen.

Salz	$R^Y - R^D$	$f_0$	Salz	$R^Y - R^D$	$f_0$	Salz	$R^Y - R^D$	$f_0$
LiCl	0,30	0,99	NaCl	0,31	0,97	CsCl	0,37	0,82
$\frac{1}{2}$ BeCl <sub>2</sub>	0,25	1,14	$\frac{1}{3}$ AlCl <sub>3</sub>	0,26	1,69	$\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub>	0,33	0,93

Es ist aus Tabellen I, II und III ersichtlich, dass die Dispersion von Salzen mit gleichem Anion und verschiedenen Kationen von der gleichen Struktur der Elektronenschalen um so grösser, je kleiner der osmotische Koeffizient des Salzes ist. Dispersion und osmotischer Koeffizient verlaufen antipat.

Wir erblicken den Grund für diese *Beziehung zwischen Dispersion und osmotischem Koeffizienten in der Beeinflussung des Anions in der Lösung durch das Kation*. Je kleiner der osmotische Koeffizient ist, d.h. je stärker die interionischen Kräfte sind, und somit je intimer das Verhältnis vom Anion zum Kation, um so lockerer wird die Bindung des Valenzelektrons am Anion wegen der Annäherung der positiven Ladung sein. Eine lockere Elektronenbindung aber bedingt eine grössere Dispersion.

Dass wir tatsächlich die beobachteten Dispersionsabstufungen auf eine Beeinflussung der Dispersion des Anions durch das Kation zurückführen

müssen, zeigen folgende Überlegungen, durch welche wir andere näherliegende Erklärungen auszuschliessen glauben:

1. Die beobachteten Abstufungen können *nicht* etwa auf eine verschiedene Dispersion der Kationen selbst zurückgeführt werden, z. B. so dass man dem  $\text{Cs}^+$ -Jon wegen seiner grösseren Anzahl von Elektronen eine grössere Dispersion als dem  $\text{Li}^+$ -Jon zuschreibt<sup>†</sup> Dagegen sprechen folgende Tatsachen:

a. Wie ja die Ausgangsbeobachtung zeigt, sind die Abstufungen der Dispersionen bei den Bromiden (zunehmend vom  $\text{Li}^+$  zum  $\text{K}^+$ ) umgekehrt als bei den Fluoriden (abnehmend vom  $\text{Li}^+$  zum  $\text{K}^+$ ), so dass man in einen Widerspruch geraten würde wollte man die beobachteten Effekte auf die Eigendispersion der Kationen zurückführen.

b. Der Ersatz des  $\text{Li}^+$ -Jons mit seinen zwei Elektronen durch das elektronenlose  $\text{H}^+$ -Jon, im Falle  $\text{LiJO}_3 \rightarrow \text{HJO}_3$  (siehe Tabelle II) verursacht, in antibatem Gang zum osmotischen Koeffizienten, eine *Erhöhung* und keine Verminderung der Dispersion.

c. Die Differenzen der Dispersion der Edelgase im sichtbaren Gebiet sind kleiner als die beobachteten Abstufungen.

2. Die beobachteten Abstufungen können *nicht allein* durch eine optische Beeinflussung der Wasserdipole erklärt werden, denn es zeigt sich, dass Dispersionszunahme und Hydratation eines Salzes nicht symbat verlaufen. Dies kann man am deutlichsten aus den Abstufungen der Tabelle III beim Übergang von einem einfach geladenen zu einem mehrfach geladenen Kation entnehmen, wobei trotz steigender Hydratation die Dispersion abnimmt ( $\text{NaCl}$  kein Hydrat— $\text{AlCl}_3$  bildet Hexahydrat). Gleiches leitet man aus den umgekehrten Fluorid-Chloridabstufungen ab. Gerade diese letzte Tatsache zeigt aufs deutlichste, dass die Dispersion einer Lösung um so grösser ist, je näher Kation und Anion in der Lösung aneinander kommen können und zwingt zu der Erklärung, dass die beschriebenen Effekte durch die verschieden starke Beeinflussung des Valenzellektrons des Anions zustande kommen müssen.

Die hier erörterten Zusammenhänge eröffnen interessante Perspektiven und fordern zu einer experimentellen Erweiterung und Bereicherung des Beobachtungsmaterials auf. So erscheint als eine überaus reizvolle Aufgabe den Zusammenhang zwischen osmotischem Koeffizienten und Dispersion in

das ultraviolette Gebiet hineinzuverfolgen. Die Alkalihydroxyde und Alkalisalze der Karbonsäure scheinen ein geeignetes Objekt dafür zu sein, da ihre osmotischen Koeffizienten ähnlich wie die der Alkalifluoride verlaufen.

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.** — Καθορισμός τῆς ὑπαρχούσης σχέσεως (σχετικῆς ἀναλογίας) μεταξὺ σακχάρου καὶ διαλυτῶν στερεῶν οὐσιῶν (στερεοῦ ἐκχυλίσματος) εἰς κορινθιακὰς σταφίδας ἐσοδείας 1930, ὑπὸ **Ν. Χ. Ρουσοπούλου**. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ κ. Κ. Ζέγγελη.

Δύναται τις νὰ προΐδῃ, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς συσχετίσεως μεταξὺ Β<sup>ε</sup> καὶ σακχάρου εἰς τὰ γλεύκη, ὅτι ἀνάλογος συσχέτισις δέον νὰ ὑπάρχῃ καὶ μεταξὺ τῶν στερεῶν ἐκχυλιστικῶν οὐσιῶν καὶ τῆς εἰς σάκχαρον περιεκτικότητος τῶν ξηρῶν κορινθιακῶν.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀναλύσεων 73 δειγμάτων ἐμπορευσίμου κορινθιακῆς, ἐσοδείας 1930, ἐξ ὄλων τῶν σταφιδικῶν περιφερειῶν, ἐπομένως ἀνταποκρινόμενων εἰς τὰς πλέον διαφόρους συνθήκας παραγωγῆς, ἐπεδιώξαμεν τὸν καθορισμὸν τῆς συσχετίσεως ταύτης διὰ τῶν γνωστῶν στατιστικῶν μεθόδων καὶ δὴ διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ συντελεστοῦ συσχετίσεως κατὰ Bravais.

Οὕτω εὔρομεν ὅτι ὁ συντελεστής οὗτος :

$$r = \frac{exy}{n \cdot \sqrt{\frac{\sum x^2}{n}} \cdot \sqrt{\frac{\sum y^2}{n}}}$$

ἰσοῦται εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ στερεοῦ ἐκχυλίσματος καὶ τοῦ σακχάρου % τῶν ἀναλυθειῶν κορινθιακῶν πρὸς

$$r = \frac{226,8}{73 \sqrt{\frac{345,3}{73}} \cdot \sqrt{\frac{324,9}{73}}} = 0,6771$$

Ἐξ ἄλλου τὸ πιθανὸν λάθος :

$\eta = 0,6745 \frac{(1 - r^2)}{\sqrt{n}}$ , εὔρεθη ἴσον πρὸς  $\eta = 0,043$ . Ἐπειδὴ τὸ ἐξαπλάσιον τοῦ τελευταίου τούτου ποσοῦ (= 0,258), εἶναι κατὰ πολὺ μικρότερον τοῦ  $\tau$ , ἔπεται ὅτι, ὄντως, ἔχομεν τελείαν συσχέτισιν, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας καὶ ὑπελογίσσαμεν εἰς τὴν σχέσιν  $y = \beta x$  (ἐνθα  $y$  καὶ  $x$  αἱ ἀντίστοιχοι διαφοραὶ τοῦ στερεοῦ ἐκχυλίσματος  $X$  καὶ τοῦ σακχάρου  $Y$  %, ἀπὸ τὰς μέσας τιμὰς αὐτῶν, ἀντιστοίχως ἴσας πρὸς 75,3 καὶ 66,1) τὴν τιμὴν τοῦ  $\beta = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x} = 0,657$ .

Οὕτω δυνάμεθα ἐκ τῆς ἐξίσωσως :

$(Y - 66,1) = 0,657 (X - 75,3)$  νὰ συναγάγωμεν, ἐντὸς τῶν ὁρίων καὶ διὰ τὸ σύνο-