

VIII. Bemerkung über den Zusammenhang der Compressibilität einer Lösung mit derjenigen der Bestandtheile; von Ferdinand Braun.

Im letzten Heft dieser Annalen geben die Herren Röntgen und Schneider¹⁾ einen Nachtrag zu ihren früheren Untersuchungen über Compressibilität, dessen einer Theil mich zu zwei Bemerkungen veranlasst. Die Herren Verfasser haben die Compressibilität von Steinsalz in der gleichen Weise, wie auch ich, bestimmt und finden $5 \cdot 10^{-6}$, während ich $1,4 \cdot 10^{-6}$ für dieselbe Grösse angab.²⁾ Die Herren lassen unentschieden, welche Zahl die richtigere sei. Ich habe ausdrücklich darauf hingewiesen, dass meine Zahlen voraussichtlich, nach der Natur der Methode, mit sehr grossen procentischen Fehlern behaftet sind. Die Beobachtungen sollten für mich mehr eine Orientirung über die Grössenordnung sein. Denn die allgemeinen Schlüsse, für welche sie benutzt wurden,³⁾ bleiben ungeändert, wenn die Zahlen auch mit 2 oder 3 multiplicirt oder dividirt werden müssten. Auch in einer numerischen Rechnung, für welche ich die Compressibilität des Chlornatriums brauchte, würde ein Fehler um 100 Proc. in dieser Grösse das Endresultat nur um 1 Proc. ändern. Dazu kommt, dass eine Prüfung derjenigen Gleichung, für welche ich sie verwendete, eigentlich nur eine Controle für die experimentelle Bestimmung vieler in die Gleichung eingehender Constanten sein kann, da die Gleichung selber nur eine mathematische Identität ist, physikalisch interpretirt. Und da ich meine Zahl selber für sehr unsicher und zu klein hielt, so habe ich mich auch nicht gescheut in dieser Rechnung, indem ich annahm, dass die Fehler ihren grössten möglichen Werth erreichten und sich alle in derselben Richtung geltend machten, den damit für sie eintretenden grössten Werth $4 \cdot 10^{-6}$ einzuführen. Die Herren Röntgen und Schneider hatten ganz andere Zwecke im Auge, sie brauchten eine

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 31. p. 1000. 1887.

2) Braun, Wied. Ann. 30. p. 266. 1887.

3) Braun, l. c. p. 268.

viel grössere Genauigkeit, und ich würde daher, sofern es sich um meine Bestimmungen handelt, ihren Zahlen unbedenklich den grösseren Werth zugestehen und die von ihnen angegebene $5 \cdot 10^{-6}$ als der Wahrheit näher liegend betrachten. Ich finde nun aber, dass aus den Elasticitätsmessungen von W. Voigt¹⁾ nach ja viel genaueren Methoden für dieselbe Grösse $1,6 \cdot 10^{-6}$ folgt.

Dies nebenbei. Hauptzweck ist, einer Schwierigkeit vorzubeugen, welche für den Leser entstehen könnte, welcher die Arbeit der Herren Röntgen und Schneider mit meiner angeführten vergleicht. Die Herren Verfasser berechnen aus der Compressibilität der Kochsalzlösungen diejenige des festen Salzes und finden sie in guter Uebereinstimmung mit dem direct von ihnen ermittelten Werthe. Sie gehen dabei aus von der versuchsweise gemachten Annahme, dass man die Compressibilität γ einer Lösung, welche in der Volumeneinheit v' ccm Wasser und v'' ccm Salz enthält, darstellen könne durch:

$$(1) \quad \gamma = \gamma' v' + \gamma'' v''; \quad v' + v'' = 1,$$

wenn γ' und γ'' die Compressionscoefficienten der Bestandtheile sind. Bedeutet n die „Molecülzahl“ einer p procentigen Salzlösung, d. h. eine Grösse, welche definirt ist durch:

$$(2) \quad n = \frac{10^6}{m} \cdot \frac{p}{100 - p},$$

wo m das Moleculargewicht des Salzes ($H_2 = 2$) bedeutet, und definirt man ferner eine Constante a durch die Gleichung:

$$(3) \quad n = a \frac{v''}{v},$$

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 214. 1876 gibt für die Constanten des Steinsalzes:

$$A = 83 \cdot 10^4 \text{ Atmosphären,}$$

$$B = 53 \cdot 10^4 \text{ Atmosphären,}$$

woraus die cubische Compressibilität μ sich berechnet (Neumann, Vorlesungen über Elasticität. Leipzig, Teubner, 1885, p. 181) für 1 Atmosphäre Druck:

$$\mu = \frac{3}{A + 2B} = \frac{3}{189} 10^{-4} = 1,6 \cdot 10^{-6}.$$

so leiten die Herren Röntgen und Schneider aus (1) und (3) ab die Relation:

$$\begin{aligned} &(\gamma - \gamma'')(n + a) = (\gamma' - \gamma'')a && \text{oder:} \\ (4) \quad &(\gamma - b)(n + a) = (1 - b)a, \end{aligned}$$

worin γ die „relative scheinbare Compressibilität“ der Lösung, b diejenige des gelösten Körpers bezeichnet. Ist κ die cubische Compressibilität des Glases, so ist also:

$$(5) \quad \gamma = \frac{\gamma' - \kappa}{\gamma' - \kappa}; \quad b = \frac{\gamma'' - \kappa}{\gamma' - \kappa}.$$

Für fünf verschieden concentrirte Chlornatriumlösungen haben sie n und γ ermittelt; sie benutzen zwei der Bestimmungen, um a und b zu berechnen, und finden, dass mit Einführung dieser a und b die Gleichung (4) die Beobachtungen sehr gut darstellt. Denkt man sich die Formel giltig bis zu $n = \infty$, so wird $\gamma = b$, und der hieraus nach (5) berechnete Werth γ'' (4,7 bis $4,8 \cdot 10^{-6}$) ergibt sich in guter Uebereinstimmung mit dem direct gefundenen ($5,0 \cdot 10^{-6}$) für die Compressibilität des festen Salzes.

Nun hatte ich früher geschlossen¹⁾, dass die Gleichung (1) die Beobachtungen nicht darstelle, sondern dass man z. B., wenn γ' als die Compressibilität des Wassers angenommen wird, dem γ'' negative Werthe beilegen müsse, um γ nach Formel (1) zu berechnen, und ich war daher durch die Resultate sehr überrascht, da unsere Folgerungen sich gegenseitig auszuschliessen scheinen. Aber auch die neueren Beobachtungen der Herren Röntgen und Schneider zeigen, dass mein Schluss nicht falsch ist. Setzt man nach den Beobachtungen dieser Herren:

$$\gamma' = 46,7^2), \quad \gamma = 27,7$$

für eine 26,4 procentige Lösung, so erhält man aus den specifischen Dichten für diese Lösung:

$$v'' = 0,1420, \quad v' = 0,8580 \quad \text{und} \quad \gamma'' = -87,2,$$

also auch negativ, wie ich früher geschlossen. —

Oder berechnet man γ , die Compressibilität der Lösung

1) Braun, l. c. p. 267.

2) Ich lasse im Folgenden überall bei den Zahlen für die γ den Factor 10^{-6} weg.

aus $\gamma' = 46,7$ und $\gamma'' = 5$, den Zahlen der Herren Röntgen und Schneider, so findet sich $\gamma = 40,9$, statt des beobachteten 27,69. Dabei ist es für die Rechnung nach Gl. (1) gleichgültig, welchen Werth man κ gibt, da dieses wegen $v' + v'' = 1$ stets wieder herausfällt. —

Oder fragt man sich endlich, welche Compressibilität man denn höchstens dem Wasser zuerkennen dürfe, um die Compressibilität der Lösung aus derjenigen der Bestandtheile nach (1) einfach zusammensetzen zu können, so ergibt sich Folgendes: Die Compressibilität wird immer durch Aufnahme von Salz sehr stark herabgedrückt, wie das letzte Zahlenbeispiel auffällig zeigt. Denkt man sich γ'' unbekannt, so erreicht γ nach Gl. (1) offenbar seinen kleinsten Werth für $\gamma'' = 0$. Um bei dieser extremen Annahme das beobachtete $\gamma = 27,7$ zu erreichen, müsste man $\gamma' = 32,3$ nehmen, während 46,7 beobachtet ist. Es bleibt also auch die Form bestehen, in welche ich das Resultat der einfachen Rechnung kleidete, dass das Wasser der Lösung gewissermassen durch das in der Lösung befindliche Salz starrer geworden sei.

Die Zahlen der Herren Röntgen und Schneider modificiren also meine Schlüsse nicht, was übrigens die Herren auch nicht behauptet haben, was aber mir aus ihren Resultaten zu folgen schien, ebenso wie es mancher Leser glauben wird, falls er beide Arbeiten miteinander vergleicht. Andererseits sind die Beobachtungen der Herren Röntgen und Schneider überhaupt sehr sorgfältig und jedenfalls frei von Fehlern, welche auch nur entfernt das Resultat erklären könnten. Auch gegen ihre Rechnungsweise oder Schlussfolgerungen sehe ich keinen Einwand, ebenso wie bei der numerischen Constantenbestimmung nicht etwa ein Rechenfehler untergelaufen ist, sodass zwei sich scheinbar ausschliessende Resultate doch nebeneinander müssen bestehen können.

Die Lösung des Widerspruches liegt, glaube ich, darin, dass die Herren Röntgen und Schneider die Grösse a aus zwei Gleichungen von der Form der Gl. (4) bestimmen; dann zeigen die Beobachtungen, dass a und b constant sind,

und führt man den mit diesem a (7391) aus (3) berechneten Werth v'' in (1) ein, so genügen die Beobachtungen natürlich auch dieser Gleichung, ebenso wie der Gl. (4), die nur eine Transformation derselben vorstellt. — Nun ist aber a auch direct aus (2) und (3) berechenbar; und bestimmt man es aus dieser Definitionsgleichung, so ergibt sich ein ungefähr fünfmal grösserer Werth (37150), den ich als A bezeichnen will. Will man Gl. (1) direct auf Beobachtungen anwenden, so muss mit diesem A gerechnet werden, denn nur dann entspricht das Verhältniss v''/v' den realiter gegebenen Umständen.¹⁾ Die Zahl a führt dagegen zu falschen Werthen, z. B. für eine 26,4 procentige Lösung zu $v'' = 0,454$, eine Unmöglichkeit, da bei 26,4 Gewichtsprocenten Chlornatrium nicht 45,4 Volumprocente dieses Körpers in der Lösung sein können. Die Gl. (4) bleibt indessen als Form, in der sich die Beobachtungen darstellen lassen, ungeändert gültig, ebenso wie alle Schlüsse, die aus dieser blossen Form folgen.

Tübingen, 8. August 1887.

**IX. Ueber die Eigenschaften der Alkalien, die electromotorische Kraft des Zinks zu erhöhen;
von J. H. Koosen.**

Schon vor mehr als 30 Jahren wurde von Grove, Joule, Poggendorff u. a. die Erscheinung beobachtet, dass die electromotorische Kraft der damals gebräuchlichen Elemente bedeutend erhöht wird, wenn man das Zink anstatt in verdünnter Säure in Kali- oder Natronlauge stellt. Es kann diese Erscheinung nicht durch die blosse Anwesenheit der Alkalien, deren Contact mit dem Zink, erklärt werden, sie müssen vielmehr selbst in den chemischen Process, der in der Kette vorgeht, eintreten, und erst wenn wir alle Theile dieses chemischen Vorganges kennen, werden wir uns

1) Mit Einführung von diesem A in (4) wird dann b nicht mehr constant gefunden.