

Briefe, vorläufige Mitteilungen und Diskussionen.

DIE REFRAKTIONEN DER ELEKTROLYTE IN VERDÜNN- TEN LÖSUNGEN.

Von A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer.

(Eingegangen am 2. September 1933.)

Unsere interferometrischen Messungen der Brechungsindices ergaben für wässriges KCl, KBr und NaCl zwischen 0,002-0,1 n. (25°, gelbe He-Linie) folgende $\Delta n/c$ ($\Delta n = n - n_0$ und c in Mol/1000 g Wasser): 0,010230 — 0,00137 c , 0,013936 — 0,00040 c und 0,010224 — 0,00225 c + 0,0080 c^2 . Dabei wurden frühere Messungen an KCl¹ infolge eines liebenswürdigen Hinweises von Dr. W. Geffcken, auf die Nullpunktsverschiebung korrigiert. Ähnliche Ergebnisse gaben auch die bisher, teilweise mit N. S. Filippowa, untersuchten KNO₃, TiCl und TiNO₃.

Mit den scheinbaren Molvolumen φ , welche aus der Wurzelbeziehung von Geffcken und Redlich² durch den letzteren berechnet wurden, bekommt man folgende Grenzwerte R_0 für die Molrefraktionen: 11,172 (KCl), 14,730 (KBr) und 9,084 (NaCl). Mit den neuen direkten Dichtemessungen von Geffcken, Beckmann und Kruis³ für NaCl, ergab sich ein etwas höherer Wert: 9,151. Diese R_0 sind bedeutend kleiner als die R_0 , welche sich aus den Messungen in konzentrierten Lösungen extrapolieren lassen: für die drei Salze fanden

¹ A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer, ZS f. physik. Chem. A **155**, 417, 1931.

² O. Redlich, ZS. f. phys. Ch. B **19**, 251, 1931; W. Geffcken, ebenda **19**, 321, 1931 und ZS. f. phys. Chem. A **155**, 1, 1931. Für KCl und KBr ist diese Beziehung bis auf 0,3-0,5 n. und für NaCl bis auf 1 n. hinab geprüft und bestätigt.

³ W. Geffcken, Ch. Beckmann und A. Kruis, ZS. f. phys. Chem. B **20**, 398, 1933.

Geffcken, Kohner, Shibata und Hölemann¹ Werte, welche von $c=4-5$ n. bis $c=1,3$ n. nur um $0,03-0,09$ cm³ linear fallen und auf $c=0$ linear extrapoliert $R_0=11,315$, $14,925$ und $9,265$ ergeben. Diese Extrapolation ist also nicht zutreffend; vielmehr gehen die R -Werte bei steigender Verdünnung durch ein flaches Maximum und fallen dann stark in der Nähe von $c=0$ ab.

Die Konzentrationsgänge von R und die daraus extrapolierte R_0 wurden von Fajans und Mitarbeitern durch eine unvollständige Dissoziation von starken Elektrolyten gedeutet. Unsere Ergebnisse zeigen indessen, dass solche Deutung nicht die einzig mögliche ist. Zwei Punkte sind hier zu erwähnen: 1. Für den Abfall der R -Kurve ist hauptsächlich der Abfall von φ verantwortlich, also ein Debye-Effekt. 2. Die Additivität von R bleibt nicht nur mit den neuen Werten von R_0 bestehen, sondern auch in konzentrierten Lösungen, was mit einem erheblichen und mit der Konzentration nach dem Massenwirkungsgesetz steigenden Gehalt an undissoziierten Molekeln schwer vereinbar ist.

Eine ausführliche Mitteilung folgt a. a. O.

Dnepropetrowsk, den 24. Juli. 1933.²

¹ W. Geffcken, ZS. f. phys. Chem. B 5, 81, 1929; P. Hölemann und H. Kohner, ebenda B 13, 338, 1931; Z. Shibata und P. Hölemann, ebenda (B) 13, 347, 1931.

² Den 24. März 1933 geschrieben, und vorgetragen, der Druck aber bis auf endgültige Messungen verschoben. Seitdem wurden die Zahlen auf Grund dieser neueren Messungen etwas präzisiert ohne dass dadurch der Inhalt sich wesentlich verändert hätte.