

DIE REFRAKTIONEN DER ELEKTROLYTE IN VERDÜNN- TEN LÖSUNGEN.

Von W. Geffcken und A. Kruis.

(Eingegangen am 2. September 1933.)

Professor Dr. A. E. Brodsky, mit dem wir seit etwa einem Jahr in Briefwechsel stehen, hatte die Freundlichkeit uns eine Abschrift seiner obigen Notiz zuzusenden.

Unter Hinweis auf unsere letzte Arbeit möchten wir zu obigen Ausführungen folgendes bemerken.

1. Bei der Berechnung von Konzentrationsgängen der Refraktion führt eine lineare Extrapolation der für Konzentrationen über 1 n gültigen Molvolumen- $\sqrt{c}$ -Kurve zu zu tiefen Werten von φ und damit — bei Benützung richtiger Δn -Werte — auch von R .

2. Durch Kombination solcher R -Werte mit den älteren Messungen aus dem hiesigen Institut erhalten Brodsky und Scherschewer einen viel zu steilen Abfall der Molrefraktion von 1 n abwärts. Der von uns gemessene Abfall zwischen 1 n und 0,01 n beträgt z. B. nur ca. 0,025 ccm gegenüber einem Wert von 0,15 ccm, der sich aus den Angaben von Brodsky und Scherschewer ergibt, und jenes ist deshalb nur bei Verwendung besonders genauer direkter Dichtemessungen — nicht auf Grund einer Extrapolation — festzustellen. Bei NH_4NO_3 zeigt sich überhaupt kein Abfall der Refraktionskurve nach kleineren Konzentrationen zu. Der Konzentrationsgang ist vielmehr von 5 n bis 0,04 n praktisch linear.

3. Bei NaCl, wo Brodsky und Scherschewer trotz der Verwendung richtiger Molvolumenwerte ebenfalls einen starken Abfall der Refraktion erhalten, ist dies auf eine Benützung fehlerhafter $\Delta n/c$ -Werte zurückzuführen.

4. In der Beziehung $R = f(\Delta n/c, \varphi)$ sind R und φ als unabhängige, durch eigene Gesetzmässigkeiten geregelte Variablen zu betrachten, $\Delta n/c$ nur als die komplizierte Resultante der beiden anderen Grössen. So erscheint die Ansicht, dass für den Abfall von R der Abfall der φ -Kurve verantwortlich sei, wenig einleuchtend.

5. Die von Brodsky und Scherschewer behauptete Additivität der Refraktion auch in konzentrierten Lösungen lässt sich leicht widerlegen. Sie ist identisch mit der Forderung, dass neben der selbstverständlichen strengen Additivität der R_0 -Werte auch die Stärke der Gänge ($= \Delta R / \Delta C_g$) additiv sei. Einige Beispiele zeigen dass dies nicht der Fall ist.

$$\frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{NH}_4\text{NO}_3) - \frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{NaNO}_3) = -0,012 - (-0,006) = -0,006$$

$$\frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{NH}_4\text{Cl}) - \frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{NaCl}) = -0,007 - (-0,012) = +0,005$$

$$\frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{KJ}) - \frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{NaJ}) = -0,058 - (-0,044) = -0,014$$

$$\frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{KCl}) - \frac{\Delta R}{\Delta C_g}(\text{NaCl}) = -0,008 - (-0,012) = +0,004$$

Die Unsicherheit der Werte der letzten Kolonne beträgt etwa 0,002, die Abweichung von der Additivität ist also sicher ausserhalb der Fehlergrenze. Wir sehen deshalb keinen Grund an der bisher gut bewährten Ansicht von Fajans und Mitarbeitern etwas zu ändern, wonach bei höheren Konzentrationen die Konzentrationsgänge der Refraktion durch Assoziation der Ionen bedingt sind. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die früheren und die eingangs zitierte Arbeit verwiesen.

München, den 29. Juli 1933.