

ÜBER DIE REFRAKTION DER ELEKTROLYTE IN VERDÜNNTEN LÖSUNGEN.

Antwort auf die vorhergehende Mitteilung von W. Geffcken
und A. Kruis.

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

(Eingegangen am 20. Oktober 1933.)

Der Schwerpunkt unserer Arbeit liegt in dem von uns sowie von Geffcken und Kruis gefundenen neuen refraktometrischen Effekt: dem Abfall der R -Kurve gegen $c=0$, was wir wesentlich der mit der Verdünnung abnehmenden Wirkung der Ionenwolken (Debye-Effekt) zuschreiben. Diese Fassung knüpft sich an unsere Ansicht, dass die refraktometrischen Angaben noch keine sichere Entscheidung der Frage nach der Vollständigkeit der Dissoziation von typischen starken Elektrolyten in Lösung geliefert haben.¹

Über die Grösse dieses Abfalls der R -Kurve sind aber die genannten Autoren mit uns nicht einig. Um den Abfall für NaCl bis auf den von Geffcken und Kruis angegebenen Wert zu vermindern, müssten unsere $\frac{\Delta n}{c}$ um 0,0002 zu niedrig sein, was einen Fehler der Interferometer-Ablesungen von $12 \cdot c$ Streifen, oder der Konzentrationen von ca. 2% oder endlich der Temperaturen von ca. 5° fordert. Wir halten solche Fehler für durchaus unmöglich.² Für KCl und KBr sind genaue Dichtemessungen in grossen Verdünnungen noch nicht veröffentlicht worden. Es ist wohl möglich, dass solche Messungen eine Krümmung der φ - $\sqrt{c}$ -Geraden nach oben in grossen Verdünnungen, wie sie Geffcken, Beck-

¹ Siehe dazu: A. E. Brodsky, Fortschr. d. Chemie (russ.) 1, 712, 1932.

² W. Geffcken teilte dem einen von uns mit, dass seine Messungen der Brechungsindices von KCl mit den unsrigen sehr gut übereinstimmen.

mann und Kruis neuerdings für NaCl und Na_2CO_3 fanden,¹ ergeben werden, obwohl die Geradlinigkeit sich für KBr bis auf $0,05\ n$ und für KCl bis auf $0,2\ n$ bewährt² (was nicht weit von der Grenze unserer interferometrischen Messungen, $0,1\ n$, ist). Eine Krümmung aber, welche gross genug wäre um die Krümmung der R -Kurve zu vernichten, ist unwahrscheinlich. Bis direkte Messungen vorliegen, ist es verfrüht, den Fall von KCl und KBr weiter zu diskutieren.

Die Additivität der Refraktionen bleibt in den konzentrierten Lösungen, trotz der Erwiderungen von Geffcken und Kruis, doch mit etwa derselben Genauigkeit, wie in unendlicher Verdünnung bestehen. Die von Geffcken und Kruis gegebenen Beispiele sind nicht beweiskräftig, denn die $\frac{\Delta R}{\Delta c_g}$ sind nicht bis auf $0,002$, sondern nur bis höchstens auf $0,008$ sicher, was aus den Tabellen bei Geffcken direkt abzulesen ist.³ Die Unsicherheit der Extrapolation bis R_0 ist von Geffcken⁴ selbst auf $0,03$ geschätzt, was eine Unsicherheit des Quotienten um ca. $0,006$ - $0,008$ bewirkt. Die Differenzen sind also um rund $0,01$ unsicher (seltene Fälle ausgenommen), das sind aber die Grössen der Differenzen selbst.

Übrigens lässt sich die Additivität in konzentrierten Lösungen direkt zeigen. Wir haben sämtliche Messungen aus dem Münchener Laboratorium zusammengestellt und fanden für die Kombinationen von 22 Salzen (AlCl_3 und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ausgenommen) dieselben Abweichungen von der Additivität ($0,02$ - $0,06$) bei $c = 2, 4$ und $6\ n$, wie bei $c = 0$. Von den 5 so berechneten Tabellen bringen wir hier beispielweise eine,

¹ Für NaBr und NH_4NO_3 fand W. Geffcken (ZS. f. Elektroch. **37**, 711, 1931) einen geradlinigen Verlauf bis auf $0,01$ - $0,04\ n$ hinab.

² W. Geffcken. ZS. f. phys. Ch. A **155**, 1, 1931; Tab. 1 und Fig. 4 und 9.

³ W. Geffcken, ZS. f. phys. Ch. B **5**, 81, 1929; Tab. 3, wo die Quotienten $\Delta R/\Delta c$ einer und derselben Messreihe sich um $0,006$, resp. $0,008$ für NaJ und NH_4Cl verändern. Für KJ berechnen sich nach den von Geffcken und Kruis benutzten Messungen von Z. Shibata und P. Hölemann (Ibid. **13**, 347, 1931) sogar Schwankungen um $0,01$. Wir berücksichtigen hier nur die zum Einwande benutzten Fälle.

⁴ L. c. und H. Kohner, ZS. f. phys. Ch. B **1**, 453, 1928, sowie andere Arbeiten aus demselben Laboratorium.

welche die in der Mitteilung von Geffcken und Kruis behandelten Salze enthält.

c	$K^+ - Na^+$			$NH_4^+ - Na^+$		
	0	2	4	0	2	4
Cl ⁻	2,05 ₅	2,06 ₁	2,06 ₆	4,11 ₀	4,11 ₉	4,12 ₉
Br ⁻	2,07 ₀	2,06 ₃	2,06 ₂			
J ⁻	2,08 ₅	2,06 ₂	2,04 ₁			
NO ₃ ⁻	2,04 ₀	2,04 ₆	—	4,10 ₅	4,09 ₅	4,07 ₈
SO ₄ ⁻	—	—	—	4,08	4,08	
Grösste Abweichung	0,04 ₅	0,02	0,02 ₅	0,03	0,04	0,04 ₅

Zu (4) möchten wir bemerken, abgesehen davon, dass der Brechungsindex] einen wohldefinierten physikalischen Sinn hat und ebenso einfach oder ebenso kompliziert wie R und φ ist, dass R aus den direkt gemessenen Δn und φ (genauer aus den Dichten) berechnet wird und dass infolgedessen für den experimentellen Verlauf der R -Kurven diese direkt gemessenen Grössen als bestimmend zu betrachten sind.

Insgesamt finden wir zur Zeit keinen Grund, an unseren früheren Darlegungen etwas zu ändern.

Ausführlich werden unsere Messungen a. a. O. demnächst erscheinen.

Dnepropetrowsk, den 10. Oktober 1933.