

ÜBER DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER REFRAKTION VON ELEKTROLYTEN UND IHRE DEUTUNG.¹

Schlussbemerkungen zu der vorstehenden Mitteilung von A. E. Brodsky
und J. M. Scherschewer.

Von K. Fajans und W. Geffcken.

(Eingegangen am 11. November 1933.)

Die vorliegende Notiz von Brodsky und Scherschewer gibt uns zu folgenden Bemerkungen Anlass.

I.

1. Was die experimentellen Ergebnisse anbelangt, so ist bereits an anderer Stelle² dargelegt worden, dass ein Irrtum³ in den $\Delta n/c$ -Werten für NaCl in den hiesigen Messungen ausgeschlossen erscheint, da diese im Gegensatz zu denen von Brodsky und Scherschewer direkt an das mit dem

¹ Folgende Arbeiten werden hier abgekürzt zitiert werden: V. K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken, ZS. f. Elektrochem. **34**, 1, 1928. VII. K. Fajans, ZS. Elektrochem. **34**, 502, 1928. VIII. K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. A **137**, 361, 1928. IX. H. Kohner, ZS. f. phys. Chem. B **1**, 427, 1928. XI. W. Geffcken, ZS. f. phys. Chem. B **5**, 81, 1929. XIV. K. Fajans u. H. Kohner, ZS. f. phys. Chem. A **147**, 241, 1930. XX. Z. Shibata u. P. Hölemann, ZS. f. phys. Chem. B **13**, 347, 1931. XXI. K. Fajans, P. Hölemann u. Z. Shibata, ZS. f. phys. Chem. B **13**, 354, 1931. XXIII. W. Geffcken, Ch. Beckmann u. A. Kruis, ZS. f. phys. Chem. B **20**, 398, 1933. XXIX. W. Geffcken u. A. Kruis, ZS. f. phys. Chem.

Die Mitteilungen von Brodsky und Scherschewer in dieser Zeitschrift werden wir als 1 und 3, die von Geffcken und Kruis als 2 zitieren.

² Vgl. K. Fajans und W. Geffcken, ZS. f. phys. Chem. B 1934 (im Druck).

³ Wir stimmen darin mit Brodsky und Scherschewer überein dass es sich wegen der Grösse der Diskrepanz nicht um einen Messfehler handeln kann.

Pulfrichschen Refraktometer messbare Konzentrationsgebiet anschliessen.

2. Eine Diskussion über den wahrscheinlichen Verlauf der Molvolumenkurve von KCl scheint uns überflüssig, da dieser Verlauf durch eine experimentelle Untersuchung (vgl. XXIX, Fig. 2) bereits festgestellt ist, mit deren Resultat die Vermutungen von Brodsky und Scherschewer und deshalb auch die mit ihrer Hilfe gewonnenen R -Kurven nicht in Einklang zu bringen sind.

II.

1. Die Behauptung von Brodsky und Scherschewer, dass die Konzentrationsgänge $\frac{\Delta R}{\Delta C_g}$ nicht, wie Geffcken und Kruis angeben, auf etwa 0,002, sondern auf höchstens 0,008, ja beim KJ nach den Messungen von Shibata und Hölemann (XX) sogar nur auf 0,01 als sicher anzusehen sind, kann leicht widerlegt werden.

Zunächst sei erwähnt, dass die Verknüpfung der in der Arbeit von H. Kohner (IX, S. 452) zu 0,03 ccm geschätzten Unsicherheit des extrapolierten Wertes von R_0 mit der Unsicherheit der Gänge auf einer ungenügenden Kenntnis unserer Arbeiten beruht. Denn zu diesem Wert 0,03 tragen wesentlich verschiedene Fehler des Absolutwertes der Refraktion bei, welche von der Konzentration unabhängig sind, mit der Steilheit der Gänge nichts zu tun haben und von Kohner (IX, S. 440) zu maximal 0,02 abgeschätzt wurden. Die Unsicherheit der Steilheit $\Delta R/\Delta C_g$ der Gänge wurde in den neuesten Arbeiten (vgl. XXI, S. 345) zu $\pm \frac{0,009}{5} = \pm 0,002$, also genau so wie in Mitteilung 2 angegeben.

Brodsky und Scherschewer kommen zu ihrem 5mal grösseren Wert für KJ offenbar in der ganz unzulässigen Weise, dass sie die Neigungen nur aus den nächst benachbarten Messpunkten berechnen.

Man kann aber so jede beliebige Ungenauigkeit herausrechnen, wenn man genügend kleine Konzentrationsunter-

schiede wählt, so z. B. aus Messungen an ZnSO_4 (XI, S. 110) eine Unsicherheit in $\frac{\Delta R}{\Delta C_g}$ von 0,057:

Tabelle 1.

C_g	2,00	2,97	3,01
R	7,668	7,661	7,663
$\frac{\Delta R}{\Delta C_g}$	- 0,007 + 0,050		

Somit lässt sich auch daraus unmöglich ein Argument ableiten gegen die Beweiskraft der für die Abweichungen von der Additivität der Refraktion bei grösseren Konzentrationen von Geffcken und Kruis angegebenen Beispiele.

Natürlich lassen sich diese Abweichungen bei richtiger Diskussion auch aus der von Brodsky und Scherschewer angegebenen Tabelle herauslesen, wie an einem Beispiele für die Differenz $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ an Hand der Tabelle 2 gezeigt sei.

Tabelle 2.¹

C_g		0	1	2	3	4
R_{KJ}	21,000 +	(,468)	,413	,352	,287	,231
R_{NaJ}	19,000 +	(,374)	,334	,288	,241	,197
$R_{\text{KJ}} - R_{\text{NaJ}}$	2,000 +	(,094)	,079	,064	,046	,034
$(R_{\text{KJ}} - R_{\text{NaJ}})_{\text{korr.}}$	2,000 +	(,057)	,042	,027	,009	-,003
Δ		(,000)	,017	,032	,051	,068
$R_{\text{KCl}} - R_{\text{NaCl}}$	2,000 +	(,057)	,059	,059	,060	,065
R_{KCl}	11,000 +	(,322)	,313	,302	,292	,286
R_{NaCl}	9,000 +	(,265)	,254	,243	,232	,221

Bei $c=0$, wo strenge Additivität gelten muss, ist die auftretende Differenz von 0,037 zwischen $R_{\text{KJ}} - R_{\text{NaJ}}$ und $R_{\text{KCl}} - R_{\text{NaCl}}$ hauptsächlich auf die unter II 1. erwähnten, konzentrationsunabhängigen Fehler der Absolutwerte zurückzuführen und beruht hier sicherlich zum grossen Teil darauf,

¹ Die in obiger Tabelle angegebenen Werte für R wurden durch Interpolation zwischen unmittelbar benachbarten Messpunkten erhalten.

dass im Falle von NaJ die Konzentrationsbestimmung indirekt ausgeführt worden ist. (Vgl. XI, S. 102.) Bringt man diese Werte für $c=0$ bei den Jodiden zur Übereinstimmung¹ mit den Chloriden, so zeigt sich ein mit der Konzentration eindeutig und gleichmässig wachsender Unterschied Δ , welcher bei $c=4$ bis auf 0,068 ansteigt.² Von einer Additivität kann also hier nicht die Rede sein. Dass dieser Tatbestand bei der Betrachtung der „grössten Abweichungen“ in der Tabelle von Brodsky und Scherschewer nicht zum Vorschein kommt, rührt daher, dass in diesen Abweichungen die hier allein massgebenden geringen Fehler der Steilheit der Konzentrationsgänge mit den wesentlich grösseren Fehlern der Absolutwerte vermennt werden.

III.

Brodsky und Scherschewer haben auf den in Mitteilung 2 und hier unter II als unrichtig erwiesenen Nachweis der allgemeinen Additivität der Refraktionen auch bei grösseren Konzentrationen deshalb besonderen Wert gelegt, weil sie dadurch zeigen wollten, dass die Konzentrationsgänge unspezifisch sind und deshalb nicht auf Bildung undissoziierter Anteile beruhen können. Doch darf nicht vergessen werden, dass es sich im Falle der Assoziation der Alkalihalogenide um einen Vorgang handelt, bei welchem spezifische Deformationen der Elektronensysteme eine sehr viel geringere Rolle spielen als etwa im Falle des Eindringens von Wasserstoffkernen in die Anionen der Säuren oder im Falle der Assoziation von Schwermetallkationen mit Halogenionen. Und doch gilt³ im letzteren Falle, obwohl hier definierte Komplexe mit neuen charakteristischen Absorptionsbanden entstehen, für die Stärke der Assoziation bei zahlreichen Schwermetallionen (z.B. Ag^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Cd^{++}) dieselbe Abstufung Jodid > Bromid > Chlorid. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass z. B. die Bildungsenergien D von undisso-

¹ Die Zahlen der Zeile $(R_{\text{KJ}} - R_{\text{NaJ}})_{\text{korr.}}$ ergeben sich aus den vorhergehenden durch Abzug des konstanten Betrages 0,037.

² Vgl. die in der Zeile 6 unter Δ angegebene Rubrik.

³ Vgl. dazu z. B. H. Fromherz, ZS. f. Elektrochem. 37, 553, 1931.

ziierten dampfförmigen Molekülen der Alkalihalogenide aus freien gasförmigen Ionen angenähert additiv sind, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die Werte¹ in kcal pro Mol angegeben sind.

Tabelle 3.

NaCl 125	Δ 13	KCl 112
NaJ 116	14	KJ 102

Es spricht somit auch die für mehrere Fälle in der Tat angenähert (nicht streng) geltende Additivität der Konzentrationsgänge der Refraktion nicht gegen die Annahme, dass diese Gänge durch Assoziation der Ionen bedingt werden. Hingegen konnte (vgl. XXI, S. 368) aus der Tatsache, dass für die Stärke dieser Gänge bei den eben betrachteten vier Salzen gilt:

$$\text{NaCl} > \text{KCl} \quad \text{und} \quad \text{NaJ} < \text{KJ},$$

woraus schon durch qualitative Betrachtung zu ersehen ist, dass sie nicht additiv sind, ein Schluss in Bezug auf die Abstufung des Assoziationsgrades gezogen werden, der mit dem Verhalten der osmotischen Koeffizienten im Einklang steht.

IV.

Als wichtigsten Gesichtspunkt bei der Diskussion unserer Ansicht, dass die Refraktionsgänge in konzentrierten Lösungen hauptsächlich durch Änderung der Assoziation der Ionen bedingt werden, wandten wir die Prüfung (vgl. z. B. V und VIII) an, ob das Vorzeichen und Stärke der Gänge sich in Übereinstimmung bringen lassen mit dieser Annahme und der uns aus dem refraktometrischen Verhalten von Kristallen und Lösungen bekannten gegenseitigen Beeinflussung der Refraktion nahe benachbarter Ionen bzw. von Ionen und Wasser-

¹ Berechnet nach der Beziehung $D = U - S$, wobei die Werte der Gitterenergie U der Arbeit von J. E. Mayer und L. Helmholtz, ZS. f. Physik, 19, 22, 1932, die der Sublimationswärme S der Arbeit von K. Fajans und E. Schwartz, ZS. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband, S. 725, 1931 entstammen.

molekülen. Bis jetzt ergab sich in den allermeisten Fällen eine plausible Deutung der Beobachtungen. Da es sich auf Grund dieser Auffassung um eine Überlagerung mehrerer Einflüsse handelt, ist, wie Geffcken und Kruis kürzlich (XXIX) angedeutet haben, auch das schwache Umbiegen in verdünnten Lösungen bei NaCl und KCl der Deutung nicht unzugänglich. Doch hat es keinen Zweck darauf näher einzugehen, bevor nicht ein grösseres gesichertes Material vorliegt. Hingegen ist es uns nicht ohne Weiteres verständlich, wieso man das Auftreten eines Maximums auf Grund der von Brodsky und Scherschewer bevorzugten Annahme erklären kann, dass die Gänge im ganzen Konzentrationsgebiet durch den Debye-Effekt bedingt seien. Die Stärke letzteren Effektes nimmt ja eindeutig bei fallender Konzentration ab, während für das Auftreten eines Maximums das Wechselspiel von mindestens zwei Faktoren nötig ist. Ein Eingehen auf diese Ansicht wird uns deshalb erst dann möglich, wenn Brodsky und Scherschewer sie näher erläutert und auf das gesamte vorliegende experimentelle Material angewandt haben werden. Dabei können wir nicht unerwähnt lassen, dass, wie besonders aus einem zusammenfassenden Bericht¹ von A. E. Brodsky hervorgeht, er unseren Standpunkt anscheinend missverstanden hat. Er meint, dass wir die durch die gegenseitige Beeinflussung von nahe benachbarten Ionen eintretenden Änderungen der Refraktion als einen Effekt und die Assoziation der Ionen, welche wir u. a. mit der Geradlinigkeit der Gänge in Zusammenhang gebracht haben, als einen zweiten davon unabhängigen Effekt auffassen. In Wirklichkeit handelt es sich aber nur um zwei Arten der Betrachtung einer und derselben Erscheinung.² Durch diesen Hinweis wird der Kritik, welche A. E. Brodsky an unserer Deutung der Geradlinigkeit geübt hat, der Boden entzogen.

München, den 28. Oktober 1933.

¹ Fortschritt der Chemie (russisch) 1, 726, 1932.

² Vgl. dazu die Bemerkung von Fajans und Geffcken, ZS. f. phys. Chem.