

SCHLUSSANTWORT AUF DIE MITTEILUNG VON K. FAJANS UND W. GEFFCKEN „ÜBER DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER REFRAKTION VON ELEKTROLYTEN UND IHRE DEUTUNG“.

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

(Eingegangen am 22. Dezember 1933.)

1. Um die Grösse der Schwankungen von $\Delta R/\Delta c_g$ zu beurteilen, haben wir gewiss nicht sehr benachbarte Punkte benutzt: die Δc_g waren immer grösser als 1,3 und meistens grösser als 2. Insbesondere für KJ wurden die Messpunkte bei $c_g = 1,77$; 3,08 und 4,76 n. benutzt. Diese Intervalle sind also gross genug, um die Genauigkeit der Konzentrationsgänge richtig zu schätzen, und haben keine Beziehung zu dem Beispiel für ZnSO_4 (Tabelle 1 bei K. Fajans und W. Geffcken), wo Δc_g nur 0,04 n. beträgt.

Die konzentrationsabhängigen Fehler vermindern sich natürlich stark, wenn man die Differenzen $R - R_0$ bildet, denn die R_0 sind durch eine Ausgleichsrechnung auf Grund von nur etwa 5 experimentellen Punkten gefunden und also diesen Punkten angepasst. Damit sind die Abweichungen von der Additivität, welche nur einige Male diese verminderten Fehler überschreiten (und nur 1-2% der Differenzen der Refraktionen betragen) für die Widerlegung der Additivität nicht überzeugend.

Wir bleiben immer der Ansicht, dass eine direkte Prüfung der Additivität durch Differenz-Bildung, wie wir es in der ersten Antwort an W. Geffcken und A. Kruis machten, korrekt und beweiskräftig ist. Gewiss, wenn die Additivität der R_0 vorausgesetzt wird und eine entsprechende Korrektur eingeführt wird, wie es K. Fajans und W. Geffcken bei der Bearbeitung unserer Tabellen machen, so heben sich alle Abweichungen von der Additivität stark hervor. Diese Ab-

weichungen ändern sich regelmässig mit der Konzentration, was nicht auf physikalischen, sondern nur auf rechnerischen Eigentümlichkeiten beruht: die Differenzen der Refraktionen sind Differenzen je zweier Geraden, welche aus Messpunkten interpoliert waren.

2. Bei der Zusammenstellung sämtlicher Refraktionsdifferenzen lässt sich keine Abhängigkeit der Genauigkeit der Additivität bei endlichen Konzentrationen von der Deformierbarkeit der Ionen bemerken.

3. Die Maxima der Refraktionskurven lassen sich zwanglos in derselben Weise wie die gut bekannten Maxima der Kurven für die Aktivitätskoeffizienten, Verdünnungswärmen etc. der starken Elektrolyte deuten durch eine Überlagerung des Sättigungs-Effektes der Wasserdipole durch die Ionenwolken, welche bei hohen Konzentrationen hervortritt. Diese Erweiterung der elektrostatischen Theorie auf konzentrierte Lösungen ist eingehend von Hückel (1925) behandelt worden und führt zu einem der Konzentration proportionalen Zusatzglied in den Beziehungen der Theorie von Debye und Hückel. Die Benutzung dieser Korrektur ist wohlbekannt und ergibt für die erwähnten Kurven Formeln, welche bis auf hohe Konzentrationen das Experiment vorzüglich wiedergeben, ohne auf die vollständige Dissoziation zu verzichten.

Was das von K. Fajans und W. Geffcken erwähnte Missverständniss betrifft, so ist zu betonen, dass nirgendwo einer von uns Prof. K. Fajans und seinen Mitarbeitern die Trennung zweier Effekte zugeschrieben hat. Wir sind aber wirklich der Meinung, dass es vorteilhafter ist, die gegenseitigen Deformationen von freien Ionen und die Assoziation in Molekülen getrennt zu behandeln.

Zum Schluss möchten wir ausdrücklich darauf hinweisen, dass wir in unseren Arbeiten und in der Diskussion nur die Absicht hatten, eine andere Deutungsmöglichkeit der Refraktionskurven hervorzuheben und dass, obwohl wir unseren Standpunkt beibehalten, damit in keiner Weise die grösste Bedeutung und die höchste Genauigkeit der klassischen Arbeiten der Schule von K. Fajans bezweifelt wird.

Dnepropetrowsk, den 18. Dezember 1933.

Zu obiger Schlussantwort bittet uns Prof. Fajans folgende Bemerkung zuzufügen.

Die Redaktion.

Zu der obigen „Schlussantwort“ von A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer, mit deren Ausführungen wir uns nicht einverstanden erklären können, möchten wir nur erwähnen, dass wir die darin berührten Fragen durch unsere Bemerkungen in dieser Zeitschrift B. 4, S. 155, 160 sowie durch die dort zitierten ausführlichen Arbeiten für genügend geklärt halten.

K. Fajans, W. Geffcken.

München, den 4. Januar 1934.