

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

Löslichkeit von Silberchlorid in Salzsäure (Beitrag zur Kenntnis der Komplexsalze)

Von W. Erber und A. Schühly

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1941)

AgCl löst sich in starker HCl recht merklich unter Komplexbildung. Diese Tatsache ist schon seit langem bekannt, doch findet man im Schrifttum außer den alten Angaben von Reinsch¹⁾ und Pierre²⁾ genaue Werte nur für verdünntere Lösungen bei Whitby³⁾, Forbes⁴⁾, Dede und Walther⁵⁾, Pinkus und Timmermanns⁶⁾.

Die Geschwindigkeit der Auflösung wurde gemessen, wovon über an anderer Stelle berichtet werden wird. Die Deutung dieser Geschwindigkeitsmessungen erfordert die Kenntnis der Löslichkeit auch bei höheren Konzentrationen, sowie ihres Temperaturkoeffizienten. Wir maßen daher die Löslichkeit von AgCl in HCl in dem uns interessierenden Konzentrationsbereich zwischen 5n- und 12,5n-HCl in 2 Reihen bei 25° und 0° durch.

Prinzip der Messungen: HCl_{aq} wurde mit AgCl gesättigt. Nach der Trennung vom Bodenkörper wurde in der gesättigten Lösung AgCl und HCl analytisch bestimmt. Außerdem wurde bei jedem Versuch die Dichte der gesättigten Lösung

¹⁾ J. prakt. Chem. [1] **13**, 133 (1838).

²⁾ Compt. rend. **73**, 1090 (1871).

³⁾ Z. anorg. Chem. **67**, 107 (1910) bis 3 n-HCl.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **33**, 1946 (1911) bis 5,5 n-HCl.

⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. **163**, 185 (1927) bis 5 n-HCl.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **46**, 46 bis 1 n-HCl; C.Bl. **1937**, II, 28.

gemessen, um die bei der Analyse gewonnenen Zahlen auf die Volumeinheit umrechnen zu können.

Ausführung: In gelbe Glasröhrchen füllten wir eine ausreichende Menge AgCl, das durch Fällen, Trocknen und Pulvern erhalten wurde, sowie etwa 10 ccm einer der 6 zuvor hergestellten Stammlösungen bekannter Dichte. Bei der 25°-Serie wurden die abgeschmolzenen Röhrchen im Thermostaten bei 25,0°, bei der 0°-Serie in einer eisgefüllten Thermosflasche geschüttelt. Wie Vorversuche ergaben, genügt eine Schütteldauer von 60 Stunden reichlich. Nach Absprengen des oberen Teiles des Röhrchens saugten wir mittels eines Capillarhebers die gesättigte, gelbe Komplexlösung von dem grobkristallin gewordenen Bodenkörper über eine temperierte kleine Glasfritte ab¹⁾, und zwar a) in ein Pyknometer²⁾, b) in ein Wägegglas zur Analyse. Durch Verdünnen wurde die Hauptmenge des gelösten AgCl abgeschieden und durch Erwärmen nach Zusatz von Na₂SO₄ ausgeflockt. Der Niederschlag wurde auf einer kleiner Glasfritte gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und gewogen. Den kleinen, in der stark verd. Endsäure — ihre Konzentration betrug zwischen 0,5 n- und 0,8 n-HCl — noch gelösten Rest ermittelten wir aus den Werten von Forbes a. a. O. und setzten ihn in Rechnung. Im Filtrat titrierten wir die Salzsäure mit 1,000 n-NaOH gegen Methylrot (geeichte Vollringbürette).

Genauigkeit: Der Wägefehler war etwa $\pm 0,2\%$, desgleichen der Fehler der Titration und der Dichtebestimmung. Die Abweichung bei wiederholten Messungen der Sättigungskonzentration betrug 1–2%.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 2 zusammengestellt und mit den nötigen Erläuterungen versehen.

In der Abb. 2 sind die Messungen von Forbes mit eingetragen, an die sich die unsrigen befriedigend anschließen.

¹⁾ Nach Blindversuchen mit Ag-freier HCl blieb die Konzentrationsänderung durch Verdunstung innerhalb der Meßgenauigkeit.

²⁾ Um die Verdunstung möglichst einzuschränken, wurde nebenstehende Form gewählt, die sich sehr gut bewährte. Das Pyknometer faßte 4,8537 g H₂O bei 25,0°.



Abb. 1. Pyknometer, $\frac{1}{2}$ der nat. Gr.

Tabelle 1

Vers.- Nr.	Temp. in °	Dichte	m_{AgCl} (m val/L.)	m_{HCl} (val/Liter)	Mol.-%		
					AgCl	HCl	H ₂ O
17	25	1,1893	31,21	12,11	0,0584	22,67	77,27
18	25	1,1901	30,91	12,15	0,0579	22,74	77,20
3	25	1,1726	29,64	10,75	0,0550	19,95	79,99
4	25	1,1730	30,49	10,94	0,0555	20,37	79,57
5	25	1,1616	27,27	10,20	0,0507	18,94	81,01
6	25	1,1397	19,70	8,76	0,0364	16,17	83,79
7	25	1,1157	11,39	7,26	0,0209	13,34	86,64
8	25	1,1029	8,11	6,47	0,0149	11,86	88,13
9	25	1,1033	7,81	6,46	0,0143	11,83	88,16
20	0	1,1914	21,91	12,55	0,0412	23,61	76,35
10	0	1,1911	21,69	12,19	0,0405	22,80	77,16
11	0	1,1909	22,37	12,06	0,0417	22,51	77,45
12	0	1,1714	21,59	10,90	0,0402	20,29	79,67
13	0	1,1606	19,49	10,20	0,0362	18,95	81,01
14	0	1,1393	14,66	8,78	0,0271	16,21	83,76
15	0	1,1149	8,07	7,23	0,0148	13,29	86,70
16	0	1,1026	5,63	6,48	0,0103	11,89	88,10

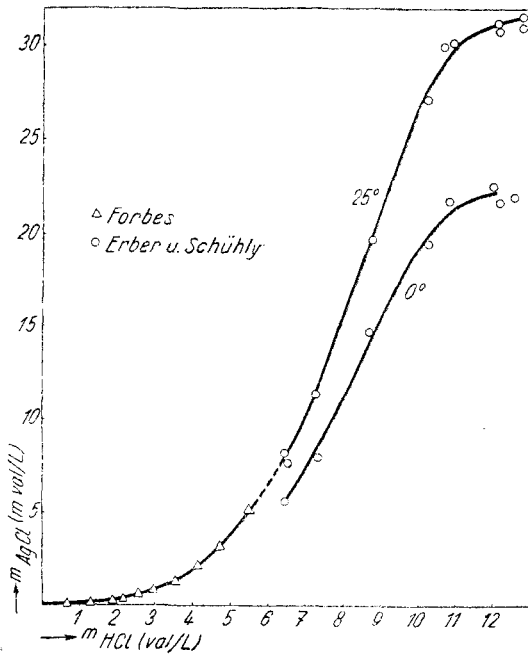


Abb. 2. Löslichkeit von AgCl in HCl

Die erhaltenen Zahlen genügen für den eingangs erwähnten Zweck. Darüber hinaus lassen sie noch einige Auswertungen zu:

a) Volumen

Die gemessenen Dichten sind durchwegs kleiner als die additiv berechneten, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration ist; d. h. das partielle molare Volumen des AgCl ist größer als dessen Molvolumen im festen Zustand („Sperrigkeit“ der Komplexmolekeln). Druckerhöhung muß daher eine Verminderung der Löslichkeit bewirken. Die Unterschiede in den Dichten sind aber zu gering, um eine genaue Berechnung zu ermöglichen.

b) Komplexzusammensetzung und Beständigkeit

Nach den bisherigen Erfahrungen bildet das Silber in der Hauptsache nur einkernige Komplexe, vgl. u. a. Hellwig¹⁾, Randall und Halford²⁾, Bodländer³⁾.

Es liegt nahe, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Löslichkeit auf die Zusammensetzung zu schließen. Dies wurde vielfach versucht (Hellwig a. a. O., Forbes a. a. O.), ohne daß sich ein einheitliches Bild ergab. Forbes liest aus seinen Versuchen, je nachdem ob die Konzentration des gelösten Ag der 2., 3. oder 4. Potenz der Cl-Ionen proportional ist, streng getrennte Beständigkeitsgebiete der Komplexe $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ und sogar $[\text{AgCl}_5]^{4-}$ heraus.

Wenn man $\log m_{\text{Ag}}$ gegen $\log m_{\text{HCl}}$ aufträgt, erscheinen diese Potenzen als Neigungskoeffizienten der Kurve. Auch in dieser logarithmischen Darstellung schließen sich unsere Versuche an die Forbesschen an. Im Konz.-Gebiet zwischen $3n$ und $10n$ ist m_{Ag} etwa prop. m_{HCl}^2 . Das Ion $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ dürfte hier überwiegen.

Es ist jedoch wahrscheinlicher und auch mit den Forbesschen Zahlen verträglicher, daß jeweils, besonders aber bei HCl-Konzentrationen von $3n$ abwärts, mehrere Komplexe nebeneinander bestehen, deren Mengenverhältnisse von der Cl-Konz. abhängen (vgl. die Feststellungen von Bodländer und Storbeck⁴⁾ für die Cu-CN-Komplexe).

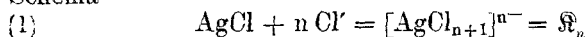
¹⁾ Z. anorg. Chem. 25, 157 (1900).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 178 (1930).

³⁾ Z. anorg. Chem. 39, 197 (1904).

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 31, 1, 458 (1902).

Wenn wir uns auch im folgenden mit einer Überschlagsrechnung über die Beständigkeit begnügen werden, seien doch zuvor die Grundlagen einer genaueren Behandlung des Problems dargelegt. Für die Bildung jeder Komplextattung nach dem Schema



gilt die Reaktionsisotherme

$$(2) \quad K_n = \frac{a_{\mathfrak{K}_n}}{a_{\text{Cl}^-}^n} = \frac{\gamma_{\mathfrak{K}_n} \cdot m_{\mathfrak{K}_n}}{\gamma_{\text{Cl}^-}^n \cdot m_{\text{Cl}^-}^n},$$

worin in bekannter Weise a die Aktivität, m die Molarität und γ den Aktivitätskoeffizienten bedeutet; \mathfrak{K}_n ist die Abkürzung für das Komplexion. Die Konstante K_n läßt sich aus der Stabilitätskonstante des Komplexes $K_{\text{st}} = \frac{a_{\mathfrak{K}_n}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^{n+1}}$ und dem Löslichkeitsprodukt $L = a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ zusammensetzen: $K_n = L \cdot K_{\text{st}}$.

Wir betrachten nur die wahrscheinlichsten¹⁾ Komplexe $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ und $[\text{AgCl}_4]^{3-}$. Es läßt sich leicht einsehen, daß in ein und derselben Lösung die Beziehung

$$(3) \quad a_{[\text{AgCl}_4]^{3-}} : a_{[\text{AgCl}_3]^{2-}} : a_{[\text{AgCl}_2]^-} = K_3 a_{\text{Cl}^-}^3 : K_2 a_{\text{Cl}^-}^2 : K_1$$

gilt, wonach bei höheren Cl⁻-Gehalten der Anteil der höheren Komplexe relativ zunehmen muß. Nach der Beziehung (3) können die Gleichgewichte bei allen Konzentrationen berechnet werden, falls keine neuen Ionengattungen auftreten. Die Zahl der Unbekannten ist aber zu groß²⁾, als daß Löslichkeitsbestimmungen allein die Gleichgewichtsverhältnisse klären könnten. Beschränken wir uns auf die ungefähre Kenntnis des Spaltungsgrades, der bereits ein gutes Bild der Gleichgewichtslage gibt, dann sind quantitative Aussagen möglich.

Der Spaltungsgrad (Zerfallsgrad) α ist definiert als der Quotient der Konzentration der freien Ag-Ionen durch die Summe des freien und des komplex gelösten Silbers:

$$\alpha = \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag, komplex gelöst}} + m_{\text{Ag}}}$$

¹⁾ Die Anwesenheit der ungespaltenen komplexen Säuren $\text{H}_n \text{AgCl}_{n+1}$ können wir außer Betracht lassen. Wäre ihre Konzentration merklich, dann müßte die Löslichkeit des AgCl in HCl_{aq} wegen der Zurückdrängung der Dissoziation höher sein als in gleichkonzentrierten Lösungen der Metallchloride; sie ist aber deutlich niedriger, vgl. Forbes, a. a. O.

²⁾ Die Aktivitätskoeffizienten sind gleichfalls unbekannt.

Der Nenner ist die Konzentration des gesamten gelösten Silbers und ist analytisch bestimmbar. Schwieriger ist die Ermittlung der Ag^+ -Konzentration im Zähler. Wir bedienen uns der EMK-Messungen von Haß und Jellinek¹⁾, die die Aktivität des Ag^+ in Chloridlösungen bis 4n, ferner die Aktivitätskoeffizienten des Cl^- und der zugehörigen Kationen liefern. Leider fehlen Bestimmungen der Aktivität des Ag^+ in HCl -Lösungen höherer Konzentration. Wir sind daher auf Schätzungen angewiesen und setzen, teils in Analogie zu den Zahlen von Haß und Jellinek, für die höchste, von den Autoren benutzte Konzentration ($m_{\text{HCl}} = 4$) die Werte:

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,55, \quad a_{\text{Ag}^+} = 1,0 \cdot 10^{-10}, \quad \gamma_{\text{Ag}^+} = 1,$$

daher

$$m_{\text{Ag}^+} = 1,0 \cdot 10^{-10}.$$

$m_{\text{Ag}^+, \text{gesamt}}$ entnehmen wir aus der Forbesschen Kurve (vgl. Abb. 2); für 4n-HCl ist die Löslichkeit von AgCl gleich $2 \cdot 10^{-3}$.

In einer 4n- Cl^- -Lösung ist der Spaltungsgrad des Ag -Komplexes mithin gegeben durch

$$\alpha = \frac{10^{-10}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-8}.$$

Diese Berechnung des Spaltungsgrades für eine bestimmte Cl^- -Konzentration ist unabhängig von der Anzahl und Konstitution der Komplexe. Beim Übergang zu anderen Cl^- -Konzentrationen kommen wir ohne die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K_3 , K_2 und K_1 oder weitere EMK-Messungen nicht aus. Beides steht uns nicht zur Verfügung, so daß wir eine Annahme treffen müssen. Wir haben gesehen, daß im Gebiet der hohen Konzentrationen (3n bis 10n) die Ionengattung AgCl_4^{2-} wahrscheinlich vorherrscht. Der Ausdruck für die Spaltungskonstante lautet dann:

$$K_{\text{sp}} = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}^4}{a_{[\text{AgCl}_4]^{2-}}}$$

und in Zahlen für die oben herangezogene Konzentration ($m_{\text{Cl}^-} = 4$ ²⁾):

$$K_{\text{sp}} = \frac{10^{-10} \cdot 0,55^4 \cdot 4^4}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^{-6}.$$

¹⁾ Z. physik. Chem. Abt. A, 162, 153 (1932).

²⁾ Der Aktivitätskoeffizient des Komplexes wird mangels näherer Anhaltspunkte gleich 1 gesetzt.

Die Stabilitätskonstante ist gleich dem Kehrwert der Spaltungskonstante:

$$\underline{K_{st} = 0,8 \cdot 10^6 \text{ l.}^2),}$$

die freie Bildungsenergie berechnet sich daraus zu $\underline{\Delta F^0 = 8 \text{ kcal.}}$

Zum Vergleich seien die Stabilitätskonstanten einiger Silberkomplexe angeführt:

$[\text{AgCl}_2]^-$	}	$K_{st} \sim 10^6$	
$[\text{AgCl}_3]^{2-}$			
$[\text{AgCl}_4]^{3-}$			
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$		$K_{st} \sim 1,4 \cdot 10^7$	Randall u. Halford, a. a. O.
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$		$K_{st} \sim 1,0 \cdot 10^{13}$	} Bodländer, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3933 (1903).
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$		$K_{st} \sim 3,5 \cdot 10^{13}$	
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$		$K_{st} \sim 0,1 \cdot 10^{22}$	} Bodländer, a. a. O.
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$		$K_{st} \sim 1,0 \cdot 10^{22}$	

Die Ag-Cl-Komplexe zählen hiernach zu den unbeständigen Ag-Komplexen. Es läßt sich ausrechnen, daß in einer gesättigten wäßrigen AgCl-Lösung nur 0,01 % Ag als $[\text{AgCl}_2]^-$ vorliegen (Autokomplexbildung).

c) Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit; Lösungswärme

Aus der Abb. 2 entnehmen wir für eine Reihe von HCl-Konzentrationen die Wertepaare der Löslichkeit von AgCl

¹⁾ Zu einem ganz ähnlichen Wert ($5 \cdot 10^5$) kamen Bodländer u. Eberlein (a. a. O.) basierend auf den Löslichkeitsmessungen von Hellwig (a. a. O.) in Alkalihalogenidlösungen; Bodländer formuliert die Zusammensetzung des Komplexes $K_3\text{AgCl}_4$ in Analogie zum bekannten Rhodankomplex. Die Übereinstimmung der Stabilitätskonstanten kann als weiterer Beweis für die weitgehende Dissoziation der komplexen Säure H_3AgCl_4 angesehen werden.

²⁾ Wir haben die Spaltungskonstante für das Komplexion $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ berechnet; wir können dasselbe unter der Annahme tun, daß $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ oder $[\text{AgCl}_2]^-$ vorliegt. Die so erhaltenen K_{st} -Werte liegen ganz ähnlich, wie es auch sein muß, wenn m_{Cl} in der Nähe von 1 liegt. Aber auch für hochverdünnte Lösungen kommt man überraschenderweise fast zu demselben Ergebnis. Pinkus u. Timmermann (a. a. O.) bestimmten das Minimum der AgCl-Löslichkeit und fanden es bei einer HCl-Konzentration von 0,003 n. Die Löslichkeit betrug $4 \cdot 10^{-7}$ Mol AgCl/Liter. Daraus berechnet sich ein Zerfallsgrad von 8 % und für das Komplexion $[\text{AgCl}_2]^-$ eine Zerfallskonstante $K_{sp} = 8 \cdot 10^{-7}$ bzw. eine Stabilitätskonstante $K_{st} = 1,2 \cdot 10^6$.

bei 0° und 25° und erhalten den Temperaturkoeffizienten je Grad (Tab. 2):

$$T.K. = \sqrt[25]{\frac{m_{25}}{m_0}}$$

Tabelle 2

m_{HCl}	Temp.-Koeff. je Grad	Q	m_{HCl}	Temp.-Koeff. je Grad	Q
6,5	1,0150	- 2,42	9,5	1,0131	- 2,13
7,0	1,0141	- 2,31	10,0	1,0134	- 2,18
7,5	1,0134	- 2,18	10,5	1,0134	- 2,18
8,0	1,0128	- 2,08	11,0	1,0134	- 2,18
8,5	1,0124	- 2,00	11,5	1,0134	- 2,18
9,0	1,0125	- 2,01	12,0	1,0138	- 2,25

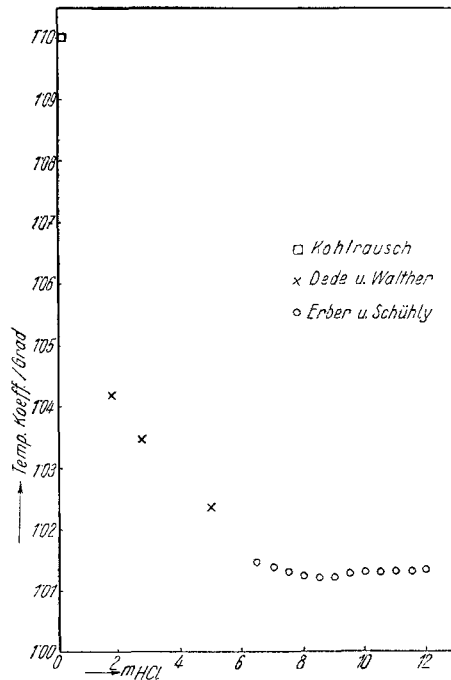


Abb. 3. Temperaturkoeffizient der Löslichkeit

In Abb. 3 ist der T.K. als Funktion von m_{HCl} aufgetragen. Er ist bei den höchsten Konzentrationen konstant und beträgt 1,013 ~ 1,3% je Grad. Mit zunehmender Verdünnung geht

er durch ein flaches Minimum und steigt dann leicht an. Für noch stärkere Verdünnung stehen die Werte von Dede und Walther (a. a. O.) zur Verfügung (aus den Messungen der Autoren bei 20° und 40° berechnet), die ebenfalls in Abb. 3 eingetragen sind. Die T.K.-Kurve steigt mit der Verdünnung stark an. Bei unendlicher Verdünnung muß sie in den T.K. der Löslichkeit von AgCl in Wasser¹⁾ (richtiger: Auflösung zu einer 10⁻⁵ n-Lösung) übergehen, vermutlich erst bei ganz niedrigen Konzentrationen (etwa 10⁻³ n) steil nach oben umbiegend.

Wir fragen uns nun, welchen Wärmetönungen diese gemessenen Temperaturkoeffizienten entsprechen. Für $m_{\text{HCl}} = 0$ ist dies bekanntlich die Lösungswärme von AgCl in Wasser, die z. B. von Lange und Fuoß²⁾ calorimetrisch zu -16 kcal bestimmt wurde. Sie ist mit dem T.K. der Löslichkeit durch die Reaktionsisochore verknüpft:

$$2 \frac{d \ln m_{\text{Ag}}}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}.$$

Für die Auflösung von AgCl in Salzsäure verwenden wir die Reaktionsgleichung (1) auf S. 180 und schreiben die Reaktionsisotherme (2) in anderer Form:

$$(4) \quad \ln K = \ln \frac{\gamma_{\text{Ag}}}{\gamma_{\text{Cl}}^n} - n \ln m_{\text{Cl}'} + \ln m_{\text{Ag}}.$$

Bei der Differentiation nach der Temperatur fällt das Glied $n \ln m_{\text{Cl}'}$ weg, wenn n konstant ist, d. h. wenn sich die relative Lage der Gleichgewichte mit der Temperatur nicht verschiebt oder wenn überhaupt nur ein Gleichgewicht (eine Komplextgattung) vorliegt. Wir werden gleich sehen, wann dies der Fall ist. Wir erhalten:

$$(5) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln \frac{\gamma_{\text{Ag}}}{\gamma_{\text{Cl}}^n}}{dT} + \frac{d \ln m_{\text{Ag}}}{dT}.$$

Der Bruch der Aktivitätskoeffizienten im ersten Gliede von (5) ändert sich sicherlich wesentlich weniger stark mit der Temperatur als die Gleichgewichtskonzentration m_{Ag} des Komplexes.

¹⁾ Kohlrausch, Z. physik. Chem. 64, 129 (1908).

²⁾ Z. physik. Chem. 125, 431 (1927).

Wir können daher mit einiger Annäherung die Lösungswärme aus dem letzten Gliede von (5) berechnen¹⁾:

$$\frac{d \ln m_{Ag}}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}.$$

Wir erhalten auf diese Weise die Werte der letzten Spalte in Tab. 2; die Zahlen stellen die letzte Lösungswärme dar, gemittelt zwischen 0° und 25°; diese beträgt rund -2 kcal. Die gute Konstanz legt es nahe, eine einheitliche Reaktion anzunehmen; wahrscheinlich liegt bei hohen und höchsten Konzentrationen nur der Komplex $[AgCl_4]^{3-}$ vor. Dadurch erhalten wir nachträglich die Berechtigung, in (4) das Glied $n \ln m_{Cl'}$ konstant zu setzen und bei der Differentiation fortzulassen.

Bei geringerer HCl-Konzentration ist dies nicht mehr erlaubt. Die stark zunehmenden Temperaturkoeffizienten deuten in Übereinstimmung mit der logarithmischen Löslichkeitskurve darauf hin, daß mehrere Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen; die T.K.-Messungen sind hierbei empfindlicher. Die Wärmetönung muß dann anteilmäßig aus den einzelnen Lösungswärmen berechnet werden, was aber nicht nach der Gleichung (5) geschehen kann.

Wir finden also, daß die Auflösung von AgCl in konz. HCl endotherm ist, mit -2 kcal. Ziehen wir von dieser Lösungswärme des AgCl in konz. HCl die Lösungswärme des AgCl in Wasser ab, so erhalten wir die positive Wärmetönung von +14 kcal/Mol, die der Komplexbildung in Lösung entspricht:



In dieser Zahl ist die erwähnte Unsicherheit aus der Vernachlässigung des γ -Gliedes enthalten, ferner die Differenz der Hydratationswärmen des Silberions und eines Chlorions in konz. HCl bezogen auf die unendlich verd. Lösung.

Die Bildungswärme der niedrigeren Komplexe ist geringer, doch kann ihre Größe aus dem T.K. ohne Kenntnis der Gleichgewichte nicht berechnet werden. Die Komplexbildung ist aber zweifellos noch stark exotherm.

¹⁾ Der Fehler, der durch die Vernachlässigung des γ -Gliedes in (5) entsteht, läßt sich schwer abschätzen, auch nicht dem Vorzeichen nach; vgl. die spärlichen und stark wechselnden Angaben in Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd., 2. T. S. 1111 ff. über den T.K. von γ in konz. Lösungen.