Ueber den Potentialsprung, der bei der Elektroosmose und verwandten Erscheinungen wirksam ist.

Von H. Freundlich¹⁾

Ueber die Natur des Potentialsprungs, der bei der Elektroosmose, der Kataphorese und verwandten Erscheinungen — die ich als elektrokinetische bezeichne — wirksam ist, herrscht noch keine völlige Klarheit. Wohl kann man der Theorie von H. Helmholtz²⁾ folgend unter Annahme einer solchen elektrischen Doppelschicht die physikalische Seite der genannten Vorgänge befriedigend darstellen. Aber es ist z. B. noch keineswegs durchsichtig, in welcher Beziehung dieser elektrokinetische Potentialsprung ξ zu dem gewöhnlichen Nernst'schen Potentialsprung ϵ steht, den man so erfolgreich in der Theorie der galvanischen Ketten verwendet. Diese Frage müßte sich am besten lösen lassen, wenn man an derselben Wand einmal den Potentialsprung ξ und zugleich den Potentialsprung ϵ mæße. An Metallen, für die ϵ ja so gut bekannt ist, sind Messungen des ξ nicht leicht einwandfrei zu erhalten. Die Kataphorese von Metallsolen hat Bedenken, da man bezüglich der Beschaffenheit der Metalloberfläche (ihrer Oxydation und dergl.) im Zweifel sein kann. Es scheint deshalb besser, ξ wie ϵ an der Grenzfläche des Glases gegen wässrige Lösungen zu messen. ξ läßt sich zuverlässig bestimmen auf Grund der Elektroosmose oder der Strömungspotentiale in Glaskapillaren. Aber auch einen Nernst'schen Potentialsprung ϵ haben Haber und Klemensiewicz³⁾ an ihren „Glaselektroden“ nachgewiesen. Ich habe deshalb gemeinsam mit Rona⁴⁾ einmal Strömungspotentiale in Glaskapillaren gemessen, zweitens den Nernst'schen Potentialsprung an einer Glaselektrode (aus möglichst dem gleichen Glase) nach Haber und Klemensiewicz.

Bei der Messung der Strömungspotentiale verwandten wir eine Glaskapillare aus leicht flüssigem Thüringer Glas von etwa 10 cm Länge und $\frac{1}{3}$ mm Durchmesser, durch die die wässrige Lösung mit Hilfe des von einer Stickstoffbombe ausgeübten Druckes getrieben wurde. Die Versuche lassen sich glatt und bequem ausführen, wenn man darauf achtet,

möglichst umkehrbare Elektroden zu nehmen. Wir benutzten $\frac{1}{10}$ n Kalomelelektroden; diese würden dem Ende der Glaskapillare durch Rohre zugeführt, die mit dreiprozentiger, aus $\frac{1}{10}$ n KCl-Lösung bereiteter Agargallerte gefüllt waren. Als Meßinstrument diente ein Binantelektrometer.

In völliger Uebereinstimmung mit früheren Erfahrungen⁵⁾ ergab sich, daß die Konzentration der Elektrolyte von ausschlaggebender Bedeutung ist, da in höheren Konzentrationen von etwa 1000 Mikromol (Millionstel Mol) an keine Strömungspotentiale mehr beobachtet werden; es genügen im allgemeinen Konzentrationen von 10—100 Mikromol, um das ξ des reinen Wassers auf Bruchteile zu erniedrigen. Dabei kommt es wesentlich auf die Kationen an, auf ihre Wertigkeit und andere Eigenschaften, die man mit ihrer Adsorbierbarkeit verknüpfen kann. Am wenigsten wirksam sind Salze mit einwertigem Kation wie NaCl, KCl und ähnliche; erheblich wirksamer solche mit zweiwertigem Kation, dann auch Säuren. Aber bei all diesen gelang es nicht, die negative Ladung des Glases in eine positive umzuwandeln. Dies gelingt ohne weiteres mit Aluminiumchlorid, schon bei Konzentrationen von 1—2 Mikromol i. L. (das sind etwa 0,15 mg i. L.), ferner mit Kristallviolett bei etwa 50 Mikromol. Die Umladung mit Aluminiumchlorid wurde auch beobachtet, wenn neben 6 Mikromol AlCl_3 150 Mikromol KCl in der Lösung vorhanden waren.

Die Messungen an Glaselektroden wurden praktisch genau so ausgeführt, wie früher von Haber und Klemensiewicz. Eine sehr dünnwandig aufgeblasene Glaskugel tauchte in ein Becherglas, das mit der Elektrolytlösung gefüllt war; es wurden dieselben Elektrolytlösungen benutzt wie bei den Strömungspotentialen. Die Glaskugel enthielt $\frac{1}{10}$ n KCl-Lösung, in der sich eine mit dem Binantelektrometer verbundene Platinelektrode befand; in das Becherglas tauchte eine $\frac{1}{10}$ n Kalomelelektrode, die geerdet war. Vor jeder Messungsreihe wurde die Haber-Klemensiewicz'sche Versuchsfolge an H^+ - und OH^- -Ionenlösungen

¹⁾ Eingesandt auf Aufforderung.

²⁾ H. Helmholtz, Ges. Abhandlungen I, 855.

³⁾ F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 385 (1909).

⁴⁾ H. Freundlich u. P. Rona, SB. der Preuß. Akad. d. Wiss. 20, 397 (1920).

⁵⁾ H. R. Krüy, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918), dann auch G. v. Ellisasoff, Elektroosmose in Glaskapillaren. (Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385, 1912).

verschiedener Konzentration wiederholt und damit die Brauchbarkeit der Glaselektrode geprüft.

Es stellte sich nun heraus, daß man von all den bei den Strömungspotentialen beobachteten auffallenden Wirkungen bei den Versuchen nach Haber und Klemensiewicz nichts wiederfindet. Enthielt z. B. die Elektrolytlösung 100 Mikromol KCl und fügte man Salzsäure in wachsender Konzentration von 5—50 Mikromol hinzu, so beobachtete man einen Ausschlag bis zu rund 70 Millivolt, im Sinne des stärker Sauerwerdens der Lösung. Nahm man statt Salzsäure Aluminiumchlorid in derselben molaren Konzentration, so bekam man Ausschläge in dem gleichen Sinne bis zu etwa 40 Millivolt, während mit Kristallviolett selbst bei einer Konzentration von 200 Mikromol nur ein unwesentlicher Ausschlag von etwa 15 Millivolt in derselben Richtung gefunden wurde.

Die Glaselektrode nach Haber und Klemensiewicz verhält sich durchaus wie eine H-Elektrode. Da in diesen elektrolytarmen Lösungen die H-Ionkonzentration schlecht definiert ist, kann man so nicht gut genau reproduzierbare Werte verlangen. Es wurden deshalb dieselben Versuche mit Puffergemischen (Gemischen von Natriumazetat und Essigsäure) wiederholt. Der Elektrometerausgang, den man bei einem Puffergemisch von bestimmter H-Ionkonzentration erhielt, wurde durch den Zusatz von Aluminiumchlorid und Kristallviolett bis zu einer Konzentration von 100 Mikromol nicht im geringsten geändert.

Aus diesen Versuchen folgt, daß ε und ζ sicher nicht identisch sind. Man muß sich danach vielmehr vorstellen, daß an der festen Grenzfläche eine räumliche Ladung vorhanden ist, eine diffuse Doppelschicht [nach Gouy]⁶⁾, die ziemlich tief in die Flüssigkeit hineinragt. ζ ist dieser rein in der Flüssigkeit liegende Teil der genannten Doppelschicht, also die Potentialdifferenz zwischen der fest an der Wand haftenden Flüssigkeitshaut und der beweglichen Flüssigkeit. ε dagegen ist die Potentialdifferenz zwischen der festen Wand selbst und dem Inneren der Flüssigkeit. Die beistehende Figur gibt dies Verhalten bildlich wieder. Als Ordinaten sind die Potentiale aufgetragen, als Abszissen die räumlichen Entfernungen von der festen Wand in die Flüssigkeit hinein. Links von A liegt die feste Wand, zwischen A und B die fest an

der Wand haftende Flüssigkeitshaut, rechts von B die bewegliche Flüssigkeit. Die Figur zeigt, wie bei verschiedenem möglichen Verlauf der Potentialkurve ζ sogar ein entgegengesetztes Vorzeichen haben kann wie ε .

Fig. 1

Da ζ ganz in der Flüssigkeit liegt, muß man mit H. Pellat und J. Perrin⁷⁾ im Gegensatz zu Helmholtz die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit berücksichtigen. Die dann nach der Helmholtz'schen Formel

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda E}{PD}$$

berechneten Potentialdifferenzen ζ haben Werte bis gegen 100 Millimol, sie sind also, wie man nach dieser Auffassung auch erwarten sollte, kleiner als ε . Die völlige Unabhängigkeit des Potentialsprunges ε bei den Versuchen von Haber und Klemensiewicz von Ionen, wie denen des Aluminiums oder des Kristallvioletts, machen es verständlich, weshalb man niemals bei der Messung von Potentialdifferenzen an Metallelektroden nach Nernst etwas von dem Einfluß der Wertigkeit und Adsorbierbarkeit solcher fremder Ionen bemerkt hat, während er bei den elektrokinetischen Vorgängen so völlig das Erscheinungsbild beherrscht.

Sucht man den Einfluß der Elektrolyte auf den Potentialsprung ζ zu erklären, so ist einmal zu bedenken, daß nach Betrachtungen von Gouy⁸⁾ die Dicke des in die Flüssigkeit hineinragenden Teils des Potentialgefälles stark mit steigender Elektrolytkonzentration abnimmt; sie wird bei größeren Elektrolytkonzentrationen bald so dünn und ragt dann so wenig tief in die Flüssigkeit hinein, daß man bei elektrokinetischen Versuchen nicht mehr die beiden Be-

⁷⁾ H. Pellat bei J. Perrin, Journ. de chim. phys. 2, 601 (1904).

⁸⁾ P. Ueberdruck, der die Flüssigkeit durch eine Kapillare mit Poiseuille'scher Strömung treibt, E Potentialdifferenz der Elektroden, η Zähigkeit der Flüssigkeit, λ spezifische Leitfähigkeit, D Dielektrizitätskonstante.

⁹⁾ G. Gouy, loc. cit.

⁶⁾ G. Gouy, Journ. de Chim. phys. 9, 457 (1910).

legungen voneinander trennen kann. Dies und die steigende Leitfähigkeit der Lösung erklären das Verschwinden der elektrokinetischen Wirkung bei höheren Elektrolytkonzentrationen. Was die Abhängigkeit von der Natur der Ionen anbetrifft, so wird man unwillkürlich dazu gedrängt, der Adsorbierbarkeit eine wichtige Rolle zuzuschreiben und der Wertigkeit wesentlich im Zusammenhang mit der Adsorbierbarkeit¹⁰⁾. Es ist bemerkenswert, daß man dieser auffallenden Wirkung des Aluminiumions und anderer hochwertiger Kationen, ferner der der Farbstoffkationen nicht nur bei elektrokinetischen Versuchen an Glas begegnet, sondern auch an Phasengrenzen völlig anderer Art. So trifft man sie, um nur einige Beispiele anzuführen, bei der Kataphorese von Kohlenwasserstofftröpfchen¹¹⁾ und von Luftblasen¹²⁾, ferner bei der Koagulation — die bekanntlich aufs engste mit den elektrokinetischen Vorgängen verknüpft ist —, von Arsentrisulfid¹³⁾, Gold¹⁴⁾ und Silbersolen¹⁵⁾ u. a. m. Es spricht dies dafür, daß man in allen Fällen mit einer wesentlich von der Natur der Ionen abhängigen Verteilung derselben in den Wasserschichten zu tun hat, die unmittelbar den fremden Phasen anhaften.

Es gibt nun auch elektrochemische Erscheinungen, bei denen sich sowohl ϵ wie ζ gleichzeitig geltend machen. Das sind die kapillarelektischen Erscheinungen an Quecksilberoberflächen gegen wässrige Lösungen. Die Grenzflächenspannung des Quecksilbers ist sicher nicht eine eindeutige Funktion des Potentialsprungs und damit der Merckuroionen, die ihn beherrschen. Es wird vielmehr auch die Verteilung der Ionen in der Wasserhaut, die der Oberfläche anliegt, die Oberflächenspannung beeinflussen¹⁶⁾. Hat man etwa Ionen von ausgesprochener Adsorbierbarkeit, die ein charakteristisches ζ bedingen, so wird man das Maximum der Oberflächenspannung nicht bei demselben Potential erreichen wie bei Gegenwart von kapillar-

inaktiven Elektrolyten; man hat also eine Verschiebung des Maximums der Oberflächenspannung. Es steht im Einklang mit dieser Auffassung, daß das Maximum von entgegengesetzt geladenen kapillaraktiven Ionen auch in entgegengesetzter Richtung verschoben wird¹⁷⁾. Ich konnte in gemeinsam mit Fräulein Dr. Wreschner ausgeführten Versuchen zeigen, daß basische und saure Farbstoffe, die ja bei den elektrokinetischen Erscheinungen so wirksam sind, auch hier hervorstechen: Kationen der basischen Farbstoffe verschieben wie andere kapillaraktive Kationen das Maximum nach dem aufsteigenden positiven Ast der Elektrokapillarkurve, Anionen saurer Farbstoffe wie andere kapillaraktive Anionen nach dem absteigenden negativen Ast. Diese Verschiebung wird sich auch bei höheren Elektrolytkonzentrationen geltend machen, bei denen ζ nur kleine Werte hat; denn die Wirkung des in der Flüssigkeit liegenden Teils des Potentialgefälles kann dann immer noch sehr erheblich sein, obwohl man bei elektrokinetischen Versuchen infolge der hohen Leitfähigkeit nur kleine Potentialdifferenzen mißt. Daß das Maximum von solchen kapillaraktiven Ionen nicht nur verschoben, sondern auch erniedrigt wird, entspricht der Tatsache, daß kapillaraktive Stoffe irgendeine Grenzflächenspannung erniedrigen können¹⁸⁾. In Elektrolyten, deren Anionen und Kationen gleichmäßig besonders kapillarinaktiv sind, herrscht bei dem Maximum der Oberflächenspannung die Potentialdifferenz Null an der Quecksilberkuppe. Dieser Fall ist gegeben bei Quecksilber in einer KNO_3 -Lösung; hier weicht die Elektrokapillarkurve nur um wenige Promille von der Parabelform ab, wie sie die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie fordert¹⁹⁾.

Rückblickend kann man die anfangs aufgeworfene Frage dahin beantworten, daß die Nernst'sche Potentialdifferenz ϵ und die elektrokinetische ζ keineswegs identisch sind. Die Nernst'sche Potentialdifferenz ϵ stellt den Gesamtwert dar, der zwischen dem Innern der ersten und dem der zweiten Phase besteht, die elektrokinetische Potentialdifferenz ζ den Teil, der in die verschiebbaren Flüssigkeitsschichten fällt.

*Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

¹⁰⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie* (1909), 243.

¹¹⁾ F. Powis, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 89, 91 (1915).

¹²⁾ Mc Taggart, *Phil. Mag.* [VI] 27, 297 (1914).

¹³⁾ H. Freundlich, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 44, 129 (1903).

¹⁴⁾ G. v. Elissasoff, loc. cit.

¹⁵⁾ E. F. Burton, *Phil. Mag.* [VI] 12, 472 (1906).

¹⁶⁾ G. Gouy, *Ann. chim. phys.* [VII] 29, 145 (1903); [VIII] 8, 291 (1906); [VIII] 9, 75 (1906).
H. Freundlich, *Kapillarchemie* (1909), 187.

¹⁷⁾ G. Gouy, loc. cit.

¹⁸⁾ H. Freundlich, loc. cit.

¹⁹⁾ F. Krüger, *Zeitschr. f. Elektr.* 19, 617 (1913).