

---

*I. Ueber die Erregung von Electricität und  
Wärme in Electrolyten;  
von Max Planck.*

---

Einleitung.

Während unsere Kenntnisse über die Electricitätsleitung in Metallen noch derartig unsicher sind, dass bekanntlich noch heutzutage gänzlich verschiedenartige Anschauungen nebeneinander Platz haben, ist in neuerer Zeit ein bis ins einzelne gehender Einblick in die entsprechenden Vorgänge bei electrolytischen Leitern möglich geworden. Diesen Fortschritt verdankt man in erster Linie den Untersuchungen von F. Kohlrausch über das Leitungsvermögen wässriger Lösungen in Verbindung mit den Hittorf'schen Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen. Danach lässt sich, wie F. Kohlrausch<sup>1)</sup> gezeigt hat, sowohl die absolute Geschwindigkeit der Ionen in einem bestimmten Strome berechnen, als auch ihre Beweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, welche ein g Ion in wässriger Lösung unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 besitzt, wobei nur vorausgesetzt ist, dass die Leitung der Electricität gar nicht durch das Wasser, sondern allein durch die nach dem Faraday'schen Gesetz mit constanten Ladungen wandernden Ionen, und zwar durch alle gleichmässig, besorgt wird. Letztere Annahme ist von Arrhenius<sup>2)</sup> dahin modificirt worden, dass von den Moleculen der gelösten Stoffe nur ein bestimmter

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 199. 1879.

2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

Bruchtheil: die in ihre Ionen dissociirten an der Electricitätsleitung theilnehmen; dann erklärt sich die Zunahme des molecularen Leitungsvermögens mit der Verdünnung nicht durch eine vermehrte Beweglichkeit, sondern durch die vermehrte Anzahl der leitenden Ionen. Das daraus entspringende Abhängigkeitsgesetz des Leitungsvermögens von der Verdünnung ist namentlich von Ostwald<sup>1)</sup> eingehend bestätigt worden. Am einfachsten werden alle Verhältnisse für unendlich verdünnte Lösungen, da in ihnen alle gelösten Moleculare dissociirt sind und sich daher jedenfalls gleichmässig an der Electricitätsleitung betheiligen. An das Verhalten unendlich verdünnter Lösungen werden sich also auch weiterhin die sichersten Schlüsse knüpfen lassen. Die folgenden Untersuchungen sind deshalb ebenfalls auf solche beschränkt, wenn freilich dadurch nur eine Annäherung an die wirklichen Verhältnisse erzielt wird.

Während so die Kräfte und Bewegungsvorgänge innerhalb einer gleichmässig concentrirten, von einem Strom durchflossenen Lösung der Berechnung im einzelnen zugänglich gemacht worden sind, werden die Erscheinungen bei ungleichmässig concentrirten Lösungen durch das Hinzutreten der Diffusion wesentlich complicirter. Indessen auch hier scheint ein Einblick in die Mechanik der Ionen ermöglicht zu werden durch die Berücksichtigung des von van't Hoff<sup>2)</sup> in die Theorie der Lösungen eingeführten osmotischen Druckes, der vollständig den Gasgesetzen gehorcht und zwischen den Ionen einer jeden Art als Partialdruck wirkend anzunehmen ist.

Nernst hat nämlich lediglich aus dem Zusammenwirken der osmotischen Partialdrucke und der von den Ladungen der Ionen ausgehenden electrostatischen Kräfte, unter Benutzung der bekannten Beweglichkeiten der Ionen, nicht nur die absoluten Diffusionscoëfficienten in sehr bemerkenswerther Uebereinstimmung mit den directen Beobachtungen berechnet<sup>3)</sup>, sondern auch für die in ungleichmässig concentrirten Lösungen auftretenden electricischen Spannungsdifferenzen

---

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 36. 270. 1888.

2) van't Hoff, Svenska Vet.-Akad. Handlingar. 21. Nr. 17. 1886.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 613. 1888.

Ausdrücke abgeleitet<sup>1)</sup>, die, mit allen Erfahrungen, sowie auch mit der von H. v. Helmholtz<sup>2)</sup> entwickelten Theorie der Concentrationsketten in vollständigem Einklang stehen.

Die Wirksamkeit der electrostatischen Kräfte wurde von Nernst durch die Annahme in Rechnung gebracht, dass im Innern der Lösung gar keine freie Electricität auftreten darf; dadurch sind in der That jene Kräfte bestimmt. Diese Annahme entspricht zwar sehr angenähert den Gesetzen der Electrostatik, und reicht auch für die von Nernst verfolgten Zwecke vollständig aus; aber genau wäre sie nur dann, wenn die Ladungen der Ionen, electrostatisch gemessen, unendlich gross wären. Da nun die Ionen allerdings sehr grosse, aber doch angebbare electrostatische Ladungen besitzen, so folgt, dass, ehe die electricischen Kräfte in Wirksamkeit treten können, im allgemeinen eine endliche bestimmbare Menge freier Electricität sich in der Lösung gebildet haben muss.

Es schien mir daher von Interesse, zu untersuchen, zu welchen Folgerungen unter den geschilderten Gesichtspunkten eine strengere Durchführung der bekannten Principien der Electrostatik und der Hydrodynamik nöthigt für den allgemeineren Fall einer zugleich von beliebigen galvanischen Strömen durchflossenen Lösung mehrerer Electrolyte. Die Resultate sind in der nachfolgenden Arbeit mitgetheilt; ausser der Diffusion und der Electricitätserregung sind noch die Wärmewirkungen behandelt, für welche das Energieprincip zu eigenthümlichen Schlüssen Veranlassung gibt.

#### § 1. Wanderung der Ionen und der Electricität.

Wir betrachten im Folgenden eine wässrige Lösung beliebiger binärer Electrolyte von gleichmässiger Temperatur<sup>3)</sup>, aber ungleichmässiger Concentration. Die Verdünnung soll allenthalben so weit getrieben sein, dass auf das Verhalten der nichtdissociirten Molecüle keine Rücksicht genommen zu

---

1) W. Nernst, *ibid.* 4. p. 129. 1889.

2) H. v. Helmholtz, *Berl. Ber.* vom 26. Nov. 1877.

3) Die unten mitgetheilten Zahlenbeispiele beziehen sich sämmtlich auf die Temperatur 18°.

werden braucht. Bekanntlich ist dieser Zustand um so näher erreicht, je langsamer die moleculare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung noch wächst.

Die Zusammensetzung der Lösung in irgend einem Augenblick ist bekannt, wenn die osmotischen Drucke  $p, p', p'' \dots$  aller positiven Ionenarten, sowie die  $q, q', q'' \dots$  der negativen Ionenarten in jedem Raumpunkt  $x, y, z$  gegeben sind. Jede Ungleichmässigkeit eines dieser Partialdrucke liefert eine Kraft, welche das betreffende Ion von höherem zu tieferem Druck zu treiben sucht. Ausserdem kommen nur noch in Betracht die anziehenden und abstossenden Kräfte, welche von den freien Electricitäten innerhalb und ausserhalb der Lösung nach den allgemeinen Gesetzen der Electrostatik auf die electricischen Ladungen der Ionen ausgeübt werden.

Nun befinden sich in dem Raumelement  $d\tau$  ( $p/R$ )  $d\tau$  positive gr. Ionen der ersten Art, wobei  $R$  den osmotischen Druck eines gr. Ions im Volumen 1 bezeichnet, eine von der Natur des Ions unabhängige Constante.<sup>1)</sup> Auf diese Ionen wirkt die osmotische Kraft in irgend einer beliebig angenommenen Richtung  $\nu$  mit der Componente  $-(\partial p/\partial \nu) d\tau$ , ferner die electriche Kraft in derselben Richtung mit der Componente  $-(\partial \varphi/\partial \nu) \cdot \varepsilon \cdot (p/R) d\tau$ , wenn  $\varphi$  die Potentialfunction der gesammten freien Electricitäten,  $\varepsilon$  die electriche Ladung eines positiven gr. Ions bezeichnet.<sup>2)</sup> Dann wirkt im Ganzen auf ein einzelnes Ion in der Richtung  $\nu$  die Kraftcomponente  $-(R/p)(\partial p/\partial \nu) - \varepsilon(\partial \varphi/\partial \nu)$ . Nun mögen die Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten, d. h. die Geschwindigkeit, welche ein gr. Ion unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 in dem Lösungsmittel annimmt, mit  $u, u', u'' \dots$  für die positiven

1)  $R$  ist proportional der absoluten Temperatur. Bei 18°, wofür F. Kohlrausch die unten zu benutzenden Beweglichkeiten der Ionen bestimmte, ist  $R$  nach dem Gesetze von Boyle-Gay-Lussac-Avogadro  $2,414 \cdot 10^{10} [C^2 S^{-2} H]$ . Dem Dimensionsausdruck im C.-G.-S.-System ist hier, wie im Folgenden, das Zeichen der Einheit des Aequivalentgewichts beigelegt, damit man übersieht, ob und wie sich die Bedeutung der Zahl ändert, wenn man von  $H = 1$  zu anderen Einheiten übergeht. Dies Verfahren ist zur Controle mancher Gleichungen nützlich.

2) Im electromagnetischen Maasse ist  $\varepsilon = 9628 [C^{1/2} G^{-1/2} H]$ . Natürlich ist  $\varphi$  dann auch in electromagnetischem Maasse auszudrücken.

Ionen, und mit  $v, v', v'' \dots$  für die negativen Ionen bezeichnet werden<sup>1)</sup>; dann ergibt sich die  $v$ -Componente der Geschwindigkeit der betrachteten positiven Ionen durch Multiplication der obigen Kraft mit  $u$ , und schliesslich, da die im Volumen 1 enthaltene Anzahl dieser Ionen  $p/R$  ist, diejenige Anzahl der positiven Ionen erster Art, welche im Zeitelement  $dt$  durch ein Flächenelement  $d\sigma$  nach der positiven Seite der Normalen  $v$  hindurchgeht, zu:

$$(1) \quad -u \left( \frac{\partial p}{\partial v} + \varepsilon \frac{p}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) d\sigma dt.$$

Aehnliche Ausdrücke gelten für die übrigen Arten positiver Ionen mit den Partialdrücken  $p', p'' \dots$  und den Beweglichkeiten  $u', u'' \dots$ , wobei die Grössen  $\varphi, \varepsilon$  und  $R$  ihre Bedeutung durch alle Ausdrücke behalten. Dagegen lautet für die negativen Ionen mit dem Partialdruck  $q$  und der Beweglichkeit  $v$  der Ausdruck für die durch  $d\sigma$  nach derselben Seite strömende Anzahl:

$$-v \left( \frac{\partial q}{\partial v} - \varepsilon \frac{q}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) d\sigma dt$$

und ähnlich für die übrigen Arten.

Fragt man nach der Gesamtzahl der (positiven und negativen) Ionen, welche in der Zeit  $dt$  das Flächenelement  $d\sigma$  in der Richtung  $v$  passiren, so ergibt sich dieselbe durch Addition aller entsprechend gebildeten Ausdrücke. Man erhält hierfür, wenn man noch zur Abkürzung setzt:

$$\begin{aligned} U &= up + u'p' + u''p'' + \dots \\ V &= vq + v'q' + v''q'' + \dots \\ &- \left\{ \frac{\partial (U+V)}{\partial v} + \frac{\varepsilon}{R} (U-V) \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right\} d\sigma dt. \end{aligned}$$

Es bedeutet also:

$$(2) \quad - \left\{ \frac{\partial (U+V)}{\partial v} + \frac{\varepsilon}{R} (U-V) \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right\} = N,$$

die Gesamtzahl der Ionen, die in der Zeit 1 durch eine Fläche 1 nach der positiven Seite der Flächennormalen  $v$  hindurchgeht. Hierbei ist natürlich die Zahl der entgegengesetzt wandernden Ionen als negativ in Abzug gebracht.

1) Die  $u$  und  $v$  sind von der Dimension:  $[SH^{-1}]$ .

Andererseits erhält man für die durch  $d\sigma$  hindurchgehende Electricitätsmenge, da jedes positive Ion die Ladung  $\varepsilon$ , jedes negative die Ladung  $-\varepsilon$  mit sich führt, den Ausdruck:

$$-\varepsilon \left\{ \frac{\partial(U-V)}{\partial\nu} + \frac{\varepsilon}{R} (U+V) \frac{\partial\varphi}{\partial\nu} \right\} d\sigma \cdot dt,$$

sodass die Componente der specifischen Stromintensität in der Richtung  $\nu$  dargestellt wird durch:

$$(3) \quad -\varepsilon \left\{ \frac{\partial(U-V)}{\partial\nu} + \frac{\varepsilon}{R} (U+V) \frac{\partial\varphi}{\partial\nu} \right\} = J_\nu.$$

Schreibt man diese Gleichung in der Form:

$$(4) \quad J_\nu : \left[ \frac{\varepsilon^2}{R} (U+V) \right] = -\frac{\partial\varphi}{\partial\nu} - \frac{R}{\varepsilon} \frac{\partial(U-V)}{U+V}$$

und vergleicht sie mit dem Ohm'schen Gesetz, so ergibt sich einmal, dass die specifische Leitungsfähigkeit der Lösung  $= \varepsilon^2/R \cdot (U+V)$ , und ferner, dass in einer ungleichmässig concentrirten Lösung ausser dem Potentialgefälle noch eine andere, locale electromotorische Kraft wirksam ist, deren Grösse durch den letzten Ausdruck in obiger Gleichung gegeben wird. Daher muss im stromlosen Zustande ein bestimmtes Potentialgefälle auftreten.

## § 2. Vollständige Bewegungsgleichungen.

Die vorliegenden Gleichungen gestatten die Zahl der Ionen jeder Art zu berechnen, die im Zeitelement  $dt$  durch die 6 Seitenflächen eines Raumelements  $d\tau = \partial x \partial y \partial z$  in dasselbe eintreten, und somit die zeitliche Aenderung der Concentration anzugeben. So liefert der Ausdruck (1) für die im ganzen eintretenden positiven Ionen der ersten Art in bekannter Bezeichnung die Anzahl:

$$u \cdot \left[ \Delta p + \frac{\varepsilon}{R} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( p \frac{\partial\varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( p \frac{\partial\varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( p \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right) \right) \right] d\tau \cdot dt.$$

Da nun im Raumelement  $p/R \cdot d\tau$  Ionen vorhanden sind, so gibt der vorstehende Ausdruck die zeitliche Aenderung dieser Anzahl, und wir haben:

$$(5) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = uR \cdot \Delta p + u\varepsilon \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( p \frac{\partial\varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( p \frac{\partial\varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( p \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right) \right]$$

und ähnliche Gleichungen für die übrigen positiven Ionen. Ebenso erhält man für die negativen Ionen erster Art die Gleichung:

$$(6) \quad \frac{\partial q}{\partial t} = vR \Delta q - v\varepsilon \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( q \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( q \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( q \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \right]$$

u. s. w. für die übrigen Arten.

Diese Differentialgleichungen gestatten mit Hülfe der Grenzbedingungen den ganzen Verlauf der Bewegung zu berechnen, falls die Potentialfunction  $\varphi$  als Function von  $xyz$  und  $t$  bekannt ist. Das ist aber im allgemeinen von vornherein nicht der Fall, vielmehr muss  $\varphi$  erst aus einer besonderen Differentialgleichung bestimmt werden. Bezeichnen wir nämlich mit  $\rho$  die räumliche Dichtigkeit der freien Electricität (im electromagnetischen Maasse), so ist einerseits wegen der Ladungen der Ionen:

$$\rho = \frac{e}{R} \cdot (p + p' + p'' + \dots - q - q' - q'' - \dots)$$

Andererseits aber haben wir die Identität<sup>1)</sup>:

$$(7) \quad K \cdot \Delta \varphi = -4\pi c^2 \cdot \rho,$$

worin  $K$  die Dielectricitätsconstante<sup>2)</sup> des Wassers,  $c$  die nach Clausius so genannte kritische Geschwindigkeit<sup>3)</sup> bezeichnet; mithin:

$$K \cdot \Delta \varphi = -4\pi c^2 \cdot (p + p' + \dots - q - q' - \dots) \cdot \frac{e}{R}.$$

Addirt man nun die Gleichungen (5) für alle positiven Ionenarten und subtrahirt davon die Gleichungen (6) der negativen Ionenarten, so ergibt sich durch Einführung von  $\Delta \varphi$  auf der linken Seite:

$$(8) \quad -\frac{K}{4\pi c^2} \cdot \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} = \varepsilon \cdot \Delta (U - V) + \frac{e^2}{R} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (U + V) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ (U + V) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ (U + V) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right\} \right].$$

Aus dieser Gleichung ist die Aenderung von  $\Delta \varphi$  mit der Zeit zu berechnen, wenn die Werthe der osmotischen

1) Sind nämlich  $\varphi_s$  und  $\rho_s$  Potentialfunction und Dichte im electrostatischen Maasse, so ist  $K \cdot \Delta \varphi_s = -4\pi \rho_s$ . Andererseits ist  $\varphi = e \varphi_s$  und  $\rho_s = c \rho$ .

2)  $K$  etwa = 80 nach E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 42. 1889.

3)  $c = 3 \cdot 10^{10}$  [CS<sup>-1</sup>].

Partialdrucke, also auch  $U$  und  $V$ , sowie  $\varphi$  für irgend einen Anfangszustand im ganzen Raum gegeben sind. Mit Hülfe von  $\varphi$  lassen sich dann aus den obigen Gleichungen die Wanderungen der einzelnen Ionen zu jeder Zeit berechnen. Charakteristisch für die letzte Differentialgleichung ist aber der grosse Werth des Coëfficienten  $c^2$  links im Nenner. Er hat zur Folge, dass sich  $\Delta\varphi$  und somit auch  $\varphi$  bei beliebig gegebenem Anfangszustand ungeheuer schnell mit der Zeit ändert im Vergleich zu den Aenderungen der osmotischen Partialdrucke und der Concentrationen, d. h. es laden sich alle Theile der Lösung fast momentan mit freier Electricität. Sobald dies geschehen ist, d. h. sobald  $\Delta\varphi$  sich nicht mehr sehr stark mit der Zeit ändert, wird die linke Seite der letzten Gleichung nahezu = 0 und wir erhalten eine Differentialgleichung für  $\varphi$ , in der die Zeit nicht mehr explicite vorkommt. Der ganze bei beliebig gegebenem Anfangszustand sich abspielende Process zerfällt also in zwei verschiedene Theile: den „Ladungsvorgang“ und den eigentlichen Diffusionsvorgang. Der erstere nimmt sehr kurze Zeit in Anspruch, sodass währenddessen die Concentrationen wesentlich als unverändert angesehen werden können; sein Ende ist erreicht, wenn  $\varphi$  überall den aus der folgenden Gleichung:

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] \\ + \frac{R}{\varepsilon} \cdot \Delta(U - V) = 0$$

hervorgehenden Werth angenommen hat. Von da ab erfolgt die Diffusion, indem  $\varphi$  beständig dieser Gleichung gehorcht und  $\Delta\varphi$ , sowie die electricischen Ladungen sich nur mehr langsam, nach Maassgabe der Concentrationen, ändern.

Wiewohl die Dauer des Ladungsvorgangs experimentell nicht festzustellen sein dürfte, so ist es doch von Interesse, dass wir aus der Theorie eine Vorstellung von der Grössenordnung dieser Zeit gewinnen, wie unten an einem einfachen Fall näher erörtert werden soll.

Wir beschäftigen uns zunächst immer nur mit dem langsamer verlaufenden Hauptvorgang, für welchen die letzte Gleichung gilt. Aus ihr geht sogleich durch Integration



über einen beliebigen Raum innerhalb der Lösung mit der Oberfläche  $d\sigma$  und der inneren Normalen  $\nu$  die Beziehung hervor:

$$\int d\sigma \cdot \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} + \frac{R}{\epsilon} \cdot \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} \right] = 0,$$

oder mit Benutzung von Gleichung (3):

$$\int d\sigma \cdot J_\nu = 0,$$

d. h. durch eine geschlossene Fläche strömt im ganzen keine Electricität ein oder aus. Ferner besagt die Gleichung (7), dass die Dichte  $\rho$  der freien Electricität allenthalben sehr klein ist, von der Ordnung  $1/c^2$  (im electrostatischen Maasse wäre sie von der Ordnung  $1/c$ ), sodass die in einem Raumtheil enthaltenen positiven und negativen Ionen an Zahl sehr annähernd gleich sind. Also:

$$(10) \quad p + p' + p'' + \dots = q + q' + q'' + \dots$$

Diese Gleichung bildet bekanntlich den Ausgangspunkt der Nernst'schen Untersuchungen.

### § 3. Bestimmung der Potentialfunction.

Wir wollen zunächst nachweisen, dass durch die Differentialgleichung (9) die Potentialfunction  $\varphi$  im ganzen Innern der Lösung bis auf eine additive Constante bestimmt wird, falls man die Zusammensetzung der Lösung, also auch  $U$  und  $V$ , allenthalben kennt und ausserdem weiss, ob und welche Ströme von aussen in die Lösung eintreten. Letzteres ist der Fall, wenn für jedes Element der Oberfläche der Werth der specifischen Stromintensität  $J_\nu$  gegeben ist; dies wollen wir daher annehmen. Die Werthe von  $J_\nu$  an der Oberfläche sind nicht vollkommen beliebig, sondern müssen der vorletzten Gleichung des vorigen § genügen.

Hierdurch sind nun nach Gleichung (3) auch die Werthe von  $\partial \varphi / \partial \nu$  an der ganzen Oberfläche gegeben.

Die Frage, ob unsere Differentialgleichung überhaupt immer eine Lösung zulässt, lässt sich ebenso wie für die speciellere Gleichung  $\Delta \varphi = 0$  beantworten; dass aber diese Lösung bis auf eine additive Constante eindeutig ist, ergibt sich aus folgender Betrachtung: Es mögen die Functionen  $\varphi$  und  $\varphi'$  beides Lösungen der Aufgabe vorstellen. Setzen wir

dann  $\varphi' - \varphi = \varphi_0$ , so ist an der Oberfläche  $\partial\varphi_0/\partial\nu = 0$  und im Innern:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right] = 0.$$

Daraus ergibt sich durch Umformung des folgenden über die ganze Lösung erstreckten Raumintegrals:

$$\begin{aligned} & \int d\tau (U + V) \cdot \left[ \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &= - \int d\tau \varphi_0 \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right] \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left[ (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right] \right\} - \int d\sigma \cdot \varphi_0 \cdot (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial \nu} = 0 \end{aligned}$$

und, da  $U + V$  wesentlich positiv,  $\varphi_0 = \text{const.}$ , wie zu beweisen war.

Durch die Potentialfunction  $\varphi$  ist natürlich auch die electricische Stromintensität, sowie die Dichtigkeit der freien Electricität in allen Punkten der Lösung eindeutig bestimmt. Die Dichtigkeit der Oberflächenladung hängt wesentlich mit von der Beschaffenheit der angrenzenden Körper ab, über die wir keine besondere Voraussetzung machen wollen. Hieraus geht nun aber auch der zeitliche Verlauf aller sich in der Lösung abspielender Processe eindeutig hervor. Denn wenn etwa für  $t = 0$  alle osmotischen Partialdrucke, sowie für alle Zeiten die specifischen Stromintensitäten  $J_v$  an der Oberfläche gegeben sind, so berechnet sich zunächst  $\varphi$  und dann aus den Gleichungen (5) und (6) die im Zeitelement  $dt$  eintretenden Aenderungen der osmotischen Drucke. Dadurch ist dann wieder  $\varphi$  für das erste Zeitelement bestimmt, und so entwickelt sich der Vorgang eindeutig weiter. Man sieht ferner durch Vergleichung der Gleichungen (5) und (9) leicht ein, dass der Einfluss, welchen das Potentialgefälle auf die Bewegung der Ionen ausübt, von derselben Grössenordnung ist, wie der aus der ungleichen Vertheilung des osmotischen Druckes resultirende.

Endlich führen wir noch einen einfachen, aber wichtigen Satz an, der zuerst von Nernst<sup>1)</sup> ausgesprochen und als das Superpositionsprincip der electromotorischen Wirkungen

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 133. 1889.

bezeichnet worden ist. Offenbar bleiben alle zur Bestimmung der Bewegung dienenden Gleichungen ungeändert, wenn man in ihnen statt der Grössen  $p, p' \dots q, q' \dots U, V, J,$  die  $n$ -fachen Ausdrücke setzt, wo  $n$  eine beliebige constante positive Zahl bedeutet. Daraus folgt, dass eine Ver- $n$ -fachung sämtlicher Concentrationen, sowie der Dichte des von Aussen eintretenden Stromes keinerlei Aenderung der Potentialfunction, electrischen Dichte und der damit zusammenhängenden Grössen hervorbringt, und dass auch der ganze zeitliche Verlauf des eintretenden Processes sich einfach durch Multiplication der obigen Grössen mit  $n$  ergibt, während die Werthe der Potentialfunction von dieser Veränderung nicht mit betroffen werden. Es ist jedoch hervorzuheben, dass dieser Satz nur für den Hauptvorgang, nicht auch zugleich für den Ladungsvorgang gilt; er würde also seine Bedeutung verlieren, wenn die kritische Geschwindigkeit  $c$  einen wesentlich kleineren Werth besässe.

#### § 4. Wärmeerzeugung.

Richten wir unseren Blick nun auf den Umsatz der Energien, wie er in einer ungleichmässig concentrirten und von Strömen durchflossenen electrolytischen Lösung der betrachteten Art stattfindet, unter Benutzung der vorliegenden Gleichungen. Zunächst fragen wir nach den verschiedenen Energiearten, die hierbei möglicher Weise in Betracht kommen.

Im Innern der Lösung existirt erstens die von den Wirkungen der freien Electricitäten herrührende electrostatische Energie, die aber offenbar verschwindend klein ist. Denn ihre Grösse ist von der Ordnung  $\rho \cdot^2 = \rho^2 c^2$ , folglich, da  $\rho$  nach p. 169 von der Ordnung  $1/c^2$  ist, hier nicht mehr in Betracht kommend.

Zweitens wäre zu berücksichtigen eine etwa vorhandene Energieart, die aus der Wechselwirkung zwischen Electricität und ponderabler Materie entspringt und die ich als „electromoleculare“ Energie bezeichnet habe. Aber auch diese fällt hier fort, weil die Ionen ihre electrischen Ladungen unverändert behalten. Drittens entfällt auch die potentielle moleculare Energie, weil alle Ionen beständig dissociirt

sind und sich unabhängig bewegen, sowie die kinetische Energie der geordneten Bewegung, welche die Quadrate der Ionengeschwindigkeiten enthält.

Es bleibt also zur Berücksichtigung übrig nur die Wärme. Alle Energievorgänge im Innern beschränken sich auf Wärmeerscheinungen, zu deren Berechnung wir jetzt übergehen. Dabei können wir auf doppelte Weise verfahren: entweder betrachten wir direct die sich in irgend einem Raumtheil der Lösung abspielenden Wärmevorgänge, oder wir untersuchen nur die Vorgänge an der Oberfläche des Raumes und benutzen dann den bekannten Satz, dass die Energieänderung eines Systems gemessen wird durch die von aussen in das System übergeführte Energie. Wir wollen beide Methoden nacheinander anwenden, zuerst die directere.

Durch die Beobachtung der Wirkung eines Stromes, der durch einen gleichmässig concentrirten Electrolyten fliesst, ist festgestellt, dass im Innern desselben positive (Joule'sche) Wärme erzeugt wird, die ganz nach Art der Reibungswärme entsteht und daher gewöhnlich einer Reibung zwischen den bewegten Ionen und dem Lösungsmittel zugeschrieben wird. Den Thatsachen wird genügt, wenn die erzeugte Wärme gleich der Arbeit gesetzt wird, welche die bewegenden Kräfte an allen Ionen leisten. Diesen Satz müssen wir also auch in unserem allgemeineren Falle entsprechend zur Anwendung bringen, wo wir es ausser mit den electrostatischen, von dem Potentialgefälle herrührenden Kräften noch mit den osmotischen Druckdifferenzen zu thun haben, und zwar kann es bei der Berechnung der „Reibungswärme“ offenbar keinen Unterschied ausmachen, ob und zu welchem Betrage die bewegende Kraft electrischen oder osmotischen Ursprungs ist. Die Reibungswärme ist vielmehr stets gleich der Arbeit der ganzen bewegenden Kraft zu setzen, derselben Kraft, durch welche die Geschwindigkeit der Ionen bestimmt wird. Hiernach erhalten wir durch Multiplication der drei Kraftcomponenten mit den entsprechenden Geschwindigkeitscomponenten, wie sie oben auf p. 164 f. berechnet worden sind, für die Reibungswärme, welche im Zeitelement  $dt$  von den im Raumelement  $d\tau$  befindlichen positiven Ionen erster Art erzeugt wird, folgenden positiven Ausdruck:

$$\left[ \left( \frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] u \cdot \frac{p}{R} d\tau dt,$$

dem sich ähnlich gebildete für die übrigen positiven und für die negativen Ionen anschliessen. Die Summe aller dieser Ausdrücke ergibt die in der Zeit  $dt$  im Raumelement  $d\tau$  erzeugte Reibungswärme.

Woher stammt nun aber diese Reibungswärme? Sie kann doch nur entweder auf Kosten einer anderen Energieart im Innern oder durch das Eintreten von äusseren Wirkungen entstehen. Im Falle einer gleichmässig concentrirten Lösung, wo die osmotischen Kräfte fehlen, wird die Joule'sche Wärme bekanntlich von den äusseren electricischen Kräften geliefert, welche die Electricität von höheren zu tieferen Potentialwerthen durch die Lösung treiben. Hier genügt aber diese electricische Arbeit im allgemeinen nicht, um die berechnete Wärme zu erklären, da die osmotischen Kräfte ebensowohl die Ionen in Bewegung setzen und Reibungswärme erzeugen. Solange wir also bei den gemachten Annahmen stehen bleiben, widerspricht die Berechnung der Wärme dem Energieprincip, und wir lassen in der Darstellung eine Lücke, die nothwendig ausgefüllt werden muss.

Nun ist es in der That möglich, durch eine neue, einfache Voraussetzung diese Lücke zu ergänzen, nämlich durch die Hypothese, dass die Analogie, die in dem Verhalten der gelösten Ionen mit dem der Molecüle eines Gases besteht, sich auch auf die Wärmeerzeugung durch Compression, resp. Dilatation erstreckt.

Wenn die Ionen durch den osmotischen Druck comprimirt werden, so entsteht hiernach ein der Compressionsarbeit äquivalenter Betrag von Wärme, und umgekehrt: durch Ausdehnung der Ionen unter Ueberwindung des osmotischen Druckes wird eine entsprechende Wärmemenge absorbirt.

Diese Annahme ergibt, wie im nächsten Paragraph gezeigt werden wird, eine vollständige Befriedigung des Energieprincips. Nach dem Gesagten ist es leicht, die „Compressionswärme“ in irgend einem Raumtheil der Lösung zu berechnen; man hat nur für jede Art von Ionen die Volumenverkleinerung mit ihrem osmotischen Partialdruck

zu multipliciren. So ergibt sich durch kurze Rechnung<sup>1)</sup> für die Compressionswärme, welche im Zeitelement  $dt$  von den im Raumelement  $d\tau$  befindlichen positiven Ionen erster Art erzeugt wird, folgender Ausdruck:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{R \partial p}{p \partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{R \partial p}{p \partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{R \partial p}{p \partial z} \right) + \varepsilon \cdot \Delta \varphi \right] u p d\tau \cdot dt$$

u. s. w. für die übrigen positiven und für die negativen Ionenarten. Durch Summation erhält man die ganze Compressionswärme im Raumelement  $d\tau$ .

Durch Zusammenfassung der Ausdrücke für die Reibungswärme und Compressionswärme erhalten wir die ganze erzeugte Wärme, und zwar zunächst soweit sie von den positiven Ionen erster Art herrührt, durch Addition der beiden letzten Formeln:

$$\left\{ R \cdot \Delta p + 2\varepsilon \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial p}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) + \varepsilon^2 \frac{p}{R} \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] + \varepsilon p \Delta \varphi \right\} u d\tau \cdot dt.$$

Dies ergibt endlich für die ganze in der Zeit  $dt$  im Raumelement  $d\tau$  erzeugte Wärme durch Addition über alle positiven und negativen Ionen den Ausdruck:

$$\left\{ R \Delta (U + V) + 2\varepsilon \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial (U - V)}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial (U - V)}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial (U - V)}{\partial z} \right] + \frac{\varepsilon^2}{R} (U + V) \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] + \varepsilon (U - V) \Delta \varphi \right\} d\tau \cdot dt.$$

Um die in einem endlichen Raum erzeugte Wärme  $W$  zu erhalten, hat man über alle Elemente  $d\tau$  des Raumes zu integriren. Das so entstehende Raumintegral verwandelt sich aber unter Berücksichtigung der Gleichung (9) vollständig in folgendes Flächenintegral, zu erstrecken über alle Elemente  $d\sigma$  der Oberfläche des Raumes mit der inneren Normalen  $\nu$ :

$$W = - dt \cdot \int d\sigma \left[ R \frac{\partial (U + V)}{\partial \nu} + \varepsilon (U - V) \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} + \varepsilon \varphi \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} + \frac{\varepsilon^2}{R} \varphi (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \right].$$

1) Eine ausführlichere Darstellung erscheint um so weniger notwendig, weil dieselben Resultate im nächsten Paragraph auf kürzerem Wege gewonnen werden.

Statt dessen kann man einfacher schreiben, nach den Gleichungen (2) und (3):

$$W = dt. \int d\sigma. (R N_\nu + \varphi J_\nu).$$

Die Bedeutung dieses Ausdrucks werden wir im nächsten Paragraph besprechen.

§ 5. Andere Berechnung der Wärmeerzeugung.

Nach dem Energieprincip muss die Energieveränderung, also in unserem Fall die Wärmeerzeugung in irgend einem Raumtheil der Lösung äquivalent sein dem Arbeitswerth der von aussen auf diesen Raum ausgeübten Wirkungen. Letztere bestehen aber in unserem Fall einmal in electrostatischer Arbeit, dadurch dass die Electricität im allgemeinen den Raum mit anderer Spannung verlässt, als sie ihn betritt, und ferner in osmotischer Arbeit, dadurch dass die Ionen des Raumes von dem osmotischen Druck comprimirt, resp. gegen ihn dilatirt werden. Beide Arten von Arbeiten finden an der ganzen Oberfläche des Raumes statt und lassen sich leicht angeben.

Die electrostatische Arbeit wird gemessen durch das Product der hindurchgegangenen Electricitätsmenge in den Betrag der electricischen Spannung, durch den dieselbe „hinabgesunken ist; dadurch erhalten wir, da „in der Zeit  $dt$  durch ein Oberflächenelement  $d\sigma$  mit der inneren Normalen  $\nu$  die Electricitätsmenge  $J_\nu d\sigma dt$  in den Raum eintritt, den Ausdruck:

$$dt \int J_\nu \varphi d\sigma$$

als Betrag der electrostatischen Arbeit. Andererseits ergibt sich die osmotische Arbeit in dem Flächenelement  $d\sigma$  für eine bestimmte Ionenart durch Multiplication des osmotischen Partialdruckes mit der Volumenverminderung des Raumes, welche durch die Bewegung der Ionen an dieser Stelle hervorgerufen wird. Letztere ist aber gleich dem Producte aus  $dt$ ,  $d\sigma$  und der Normalcomponente der Geschwindigkeit, die wir oben p. 165 berechnet haben. So erhalten wir für die osmotische Arbeit, die an den positiven Ionen der ersten Art geleistet wird:

$$p \cdot dt \cdot d\sigma \cdot \left( -\frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial v} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) u = - dt \cdot d\sigma \left( R \frac{\partial p}{\partial v} + \varepsilon p \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) u$$

und entsprechende Ausdrücke für die übrigen positiven Ionen. Für die negativen Ionen der ersten Art lautet die osmotische Arbeit:

$$- dt \cdot d\sigma \left( R \frac{\partial q}{\partial v} - \varepsilon q \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) v,$$

sodass wir schliesslich durch Addition die ganze osmotische Arbeit in der Form erhalten:

$$- dt \cdot d\sigma \left( R \frac{\partial (U + V)}{\partial v} + \varepsilon (U - V) \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) = dt d\sigma R N_v,$$

wobei  $N_v$  wieder durch Gleichung (2) definiert ist.

Ueber alle Oberflächenelemente  $d\sigma$  integrirt und zur electricischen Arbeit addirt, ergibt sich der Gesamtbetrag des Arbeitswerthes der äusseren Wirkungen und somit die im betrachteten Raum erzeugte Wärme zu:

$$(11) \quad W = dt \int d\sigma (R N_v + \varphi J_v)$$

identisch mit dem auf directem Wege hergeleiteten Ausdruck am Schluss des vorigen Paragraphen. Das Energieprincip ist somit durch die von uns gemachten Annahmen allenthalben erfüllt.

Die auffallend einfache Form des Ausdrucks für die osmotische Arbeit veranlasst noch zu einer besonderen Betrachtung. Man erhält die durch die osmotische Arbeit in irgend einem Raumtheil der Lösung erzeugte Wärme, wenn man von dieser Arbeit ganz absieht und nur annimmt, dass jedes gr. Ion (einerlei ob positiv oder negativ) bei seiner Wanderung die Wärmemenge  $R^1$ ) mit sich führt. Denn da durch das Element  $d\sigma$  im ganzen  $dt d\sigma N_v$  Ionen in den Raum eintreten, liefert diese Annahme für die im ganzen Raume erzeugte Wärme gerade den oben berechneten Werth. Ob hiermit nur eine bequeme mathematische Beziehung nachgewiesen ist, oder ob es sich empfehlen wird, an diese einfache Gesetzmässigkeit besondere physikalische Vorstellungen zu knüpfen, möchte ich hier noch nicht erörtern. Bemerkenswerth ist immerhin der eigenthümliche Zusammenhang der hier ge-

1)  $R$  beträgt bei  $18^\circ$   $2,414 \cdot 10^{10}$ ;  $424,36 \cdot 10^5 = 568,9$  g Calorien.



schilderten Vorstellung mit der Hypothese von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> über die Mitführung von Wärme durch Electricität. Allerdings muss wenigstens vorläufig dieser Zusammenhang noch ein ziemlich oberflächlicher genannt werden, da wir es hier mit electrolytischer Leitung und mit gleichmässiger Temperatur zu thun haben.

Wenn gar kein Strom durch die Lösung geht, ( $J_v = 0$ ), also nur einfache Diffusion stattfindet, ist die in irgend einem Raumtheil der Lösung erzeugte Wärme einfach gleich  $R$  mal der Zahl der eingetretenen Ionen. Bei der Diffusion eines Electrolyten aus einer Lösung in eine stärker verdünnte Lösung muss sich also die letztere erwärmen, die andere abkühlen, gerade so wie das beim Ausströmen eines freien Gases der Fall ist. Versuche darüber sind mir nicht bekannt, ein specieller Fall soll unten näher besprochen werden. Im allgemeinen hängt hiernach die in einem Electrolyten erzeugte Wärme von zwei Umständen ab: 1) von der Bewegung der Electricität, 2) von der Bewegung der Materie. Die Electricitätsbewegung erzeugt Wärme, indem die Electricität von höheren Potentialwerthen zu tieferen übergeht, die Bewegung der Materie erzeugt Wärme, indem jedes Ion die Wärmemenge  $R$  mit sich führt, sodass eine Anhäufung von Ionen in einem Raume jedesmal eine Wärmeezeugung bedingt, die nur abhängt von der Zahl der hinzugekommenen Ionen.

§ 6. Beschränkung auf eine Raumcoordinate.

Die Gleichungen vereinfachen sich erheblich, wenn man alle Veränderlichen von  $y$  und  $z$  unabhängig annimmt; ausserdem wollen wir im Folgenden immer voraussetzen, dass die Lösung sich von  $x = -\infty$  bis  $x = +\infty$  erstreckt. Dann lässt sich die Gleichung (9) nach  $x$  integriren, und wir erhalten:

$$(U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{R}{\epsilon} \frac{\partial (U - V)}{\partial x} = f(t).$$

Die Integrationsconstante  $f(t)$  hat eine einfache Bedeutung; denn es ist nach Gleichung (3):

---

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

$$-\varepsilon \left\{ \frac{\partial(U-V)}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{R}(U+V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\} = J = -\frac{\varepsilon^2}{R} \cdot f(t),$$

wobei  $J$  die Dichte des durch die Lösung gehenden Stromes bedeutet, positiv, wenn der Strom in der Richtung der wachsenden  $x$  fließt. Dieser Strom muss also an allen Stellen der Lösung derselbe sein und darf sich nur mit der Zeit ändern. Wir wollen voraussetzen, dass durch die Lösung ein constanter gegebener Strom geschickt wird; dann ist  $J = \text{const.}$  und:

$$(U+V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{R}{\varepsilon} \frac{\partial(U-V)}{\partial x} + \frac{R}{\varepsilon^2} J = 0.$$

Der hieraus entspringende Werth von  $\partial \varphi / \partial x$  ist in die allgemeinen Bewegungsgleichungen (5) und (6) einzusetzen, wodurch dann der ganze Vorgang, bei beliebig gegebenem Anfangszustande, eindeutig bestimmt ist.

Für  $J = 0$  besteht in der Lösung das Potentialgefälle:

$$(12) \quad -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial(U-V)}{U+V},$$

vgl. oben Gleichung (4).

#### § 7. Lösung eines einzigen Electrolyten.

Eine besonders einfache Form nehmen die Bewegungsgleichungen an für den Fall eines einzigen, aus einem positiven und einem negativen Ion bestehenden Electrolyten. Dann ist:  $U = up$ ,  $V = vq$ , und nach (10):  $p = q$ , sodass nach dem vorigen Paragraphen:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u}{u+v} \cdot \frac{v}{\partial x} \cdot \frac{1}{p} + \frac{R}{\varepsilon^2} \cdot \frac{J}{(u+v) \cdot p}.$$

Im stromlosen Zustand besteht zwischen zwei Stellen der Lösung mit den osmotischen Drucken  $p$  und  $p'$  die Potentialdifferenz:

$$\varphi' - \varphi = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \log \frac{p}{p'},$$

sodass für  $u > v$  (wie bei HCl) die concentrirtere Stelle der Lösung ein tieferes Potential besitzt.<sup>1)</sup>

1) Vgl. Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. 2. p. 635. 1888. Dort ist nur das Vorzeichen des Potentials  $P$  abweichend von dem gewöhnlichen Sinne genommen.

Setzen wir den Werth von  $\partial\varphi/\partial x$  in die Bewegungsgleichung (5) oder (6) ein, so erhalten wir unter Fortfall von  $J$  die Gleichung der Diffusion:

$$(13) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = R \cdot \frac{2uv}{u+v} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}.$$

Die Diffusion eines einzigen Electrolyten geht also unabhängig von einem etwa hindurchgeschickten Strome vor sich, was im allgemeinen, für mehrere Electrolyte, nicht gilt.

Die Dichtigkeit  $\rho$  der freien Electricität an irgend einer Stelle der Lösung ist gegeben durch die Gleichung (7):

$$\rho = - \frac{K \cdot \Delta\varphi}{4\pi c^2},$$

also hier: 
$$\rho = \frac{K}{4\pi c^2} \cdot \frac{R}{\varepsilon} \left[ \frac{u-v}{u+v} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{J}{\varepsilon(u+v)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{p} \right].$$

Im stromlosen Zustand ist mithin bei constantem Concentrationsgefälle ( $\partial p/\partial x = \text{const.}$ ) die Dichtigkeit der freien Electricität im Inneren der Lösung der Differenz ( $u - v$ ) an Vorzeichen entgegengesetzt, also für HCl negativ. Sie ist dann ausserdem proportional dem Quadrate des Concentrationsgefälles und umgekehrt proportional dem Quadrate der Concentration. Nehmen wir z. B. eine Salzsäurelösung, deren absolute Concentration (Anzahl gr. Molecüle im ccm) sich längs 1 cm gleichmässig um 0,001 verändert, so ist an der Stelle, wo die Concentration 0,001 ist, (1 g Molecül im Liter)  $(1/p) (\partial p/\partial x) = 1$ . An dieser Stelle beträgt mithin die electrische Dichte:

$$\rho = - \frac{K}{4\pi c^2} \cdot \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} = - 1,186 \cdot 10^{-14},$$

wobei die oben angeführten Werthe der Constanten  $K$ ,  $c$ ,  $R$ ,  $\varepsilon$ , sowie das Verhältniss  $u:v = 272:54^1)$  benutzt ist. D. h. die beschriebene Salzsäurelösung enthält an der bezeichneten Stelle im Cubikcentimeter etwa  $10^{-14}$  electromagnetische Einheiten oder  $10^{-13}$  Coulombs freie negative Electricität. Dass  $\rho$  bei der Concentration 0 gleich  $-\infty$  wird, hängt mit dem Unendlichwerden des Potentials zusammen.

Fragen wir weiter nach der Wanderung der Materie, d. h. nach der Zahl der positiven und negativen Ionen, die

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. 214. 1885.

in der Zeit 1 in der Richtung der wachsenden  $x$  durch den Querschnitt 1 gehen, so liefert uns hierfür die Gleichung (2):

$$N = - \left\{ \frac{\partial(U+V)}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{R} (U - V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\},$$

oder mit Berücksichtigung der am Anfang dieses Paragraphen aufgestellten Werthe von  $U$ ,  $V$  und  $\partial \varphi / \partial x$ :

$$N = - \frac{4uv}{u+v} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{J}{\varepsilon}.$$

Die beiden Glieder auf der rechten Seite entsprechen dem Einfluss der gewöhnlichen Diffusion und dem des hindurchgehenden Stromes. Die Uebereinstimmung des ersten mit der Erfahrung hat Nernst<sup>1)</sup> nachgewiesen, die des zweiten erhellt unmittelbar aus den Ueberführungszahlen der Ionen.

Was endlich die Wärmeerzeugung in irgend einem zwischen den Punkten  $x$  und  $x'$  gelegenen Theil der Lösung betrifft, so ergibt sie sich aus der Gleichung (11) des § 5, bezogen auf die Zeit 1 und den Querschnitt 1 folgendermassen:

$$W = R(N - N') + J(\varphi - \varphi'),$$

worin  $N$ ,  $N'$  und  $\varphi$ ,  $\varphi'$  den Werthen  $x$  und  $x' > x$  entsprechen. Durch Einsetzung der gefundenen Ausdrücke für  $N$  und  $\varphi$  erhalten wir folgenden Betrag:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} W = R \cdot \frac{4uv}{u+v} \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)' - \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \right] \\ + \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p'}{p} \cdot J + \frac{R}{\varepsilon^2 (u+v)} \cdot \int_x^{x'} \frac{dx}{p} \cdot J^2. \end{array} \right.$$

Die erzeugte Wärme besteht also aus drei Theilen. Der erste ist unabhängig vom Strome, positiv oder negativ, und entspricht der osmotischen Arbeit. Sein Werth hängt nur ab von der Zu- oder Abnahme der Gesamtzahl der Ionen. Der zweite Theil ist proportional der Stromintensität, positiv oder negativ, und rührt her von der Ueberwindung der in der Lösung bestehenden electricen Spannungen. Der dritte Theil endlich ist positiv und gibt die Joule'sche Wärme.

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 627 f. 1888.

§ 8. Zwei gleichmässig concentrirte Lösungen.

Um die erhaltenen Schlüsse noch mehr zu specialisiren, betrachten wir die Diffusion zweier gleichmässig concentrirter Lösungen eines Electrolyten, wenn gleichzeitig ein constanter Strom  $J$  hindurchgeht. Für  $t=0$  sei also  $p$  von  $x = -\infty$  bis  $x=0$  constant  $= p_1$  und von  $x=0$  bis  $x=+\infty$  constant  $= p_2$ ; dann wird die Lösung der Differentialgleichung (13), wie leicht zu verificiren:

$$(15) \quad p = \frac{p_1 + p_2}{2} - \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\omega^2} d\omega.$$

Hier ist zur Abkürzung  $R.(2uv)/(u+v) = a^2$  gesetzt. Die Quadratwurzeln sind positiv zu nehmen. Dadurch ist für alle Zeiten der Vorgang eindeutig bestimmt. Die Differentialquotienten von  $p$  nach  $x$  erhalten folgende Werthe:

$$(16) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{p_1 - p_2}{2a\sqrt{\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}},$$

$$(17) \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{(p_1 - p_2)x}{4a^3\sqrt{\pi t^3}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}}.$$

Im Querschnitt  $x=0$  ist für alle Zeiten:

$$p_0 = \frac{p_1 + p_2}{2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_0 = - \frac{p_1 - p_2}{2a\sqrt{\pi t}}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right)_0 = 0.$$

Hieraus ergeben sich unmittelbar die Ausdrücke für die electricischen Spannungsdifferenzen  $\varphi' - \varphi$ , die Dichte der freien Electricität  $\rho$ , die Zahl der diffundirenden Ionen  $N$ , die erzeugte Wärme  $W$  als Functionen von Ort und Zeit. Betrachten wir noch specieller den Fall der einfachen Diffusion, wo  $J=0$ .

Die Dichte  $\rho$  der freien Electricitäten beschränkt sich dann für  $t=0$  auf eine im Querschnitt  $x=0$  gelegene Doppelschicht, entsprechend dem Sprunge der Potentialfunction  $\varphi$  an dieser Stelle. Mit wachsendem  $t$  breiten sich die beiden entgegengesetzt geladenen einfachen Schichten langsam räumlich aus, doch im allgemeinen nicht so, dass die Fläche  $x=0$  ihre Grenze bildet, sondern so, dass die freie Electricität in dieser Fläche das Vorzeichen des langsamer wandernden Ions hat, also bei HCl das negative.

Berechnen wir endlich noch die Wärme, welche in der Zeit  $dt$  im ganzen auf einer Seite der ursprünglichen Trennungsfläche, also etwa zwischen  $x = 0$  und  $x' = \infty$  (Lösung  $p_2$ ) erzeugt wird, so haben wir hierfür nach Gleichung (14) bezogen auf den Querschnitt 1:

$$-R \cdot \frac{4uv}{u+v} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_0 dt = \frac{2uv(p_1 - p_2)R}{(u+v)\alpha\sqrt{\pi t}} dt.$$

Daraus ergibt sich durch Integration über  $t$  von 0 bis  $t$  die vom Anfang der Diffusion bis zur Zeit  $t$  erzeugte Wärme, unter Berücksichtigung des Werthes der Constanten  $a$ , zu:

$$(p_1 - p_2) \cdot \sqrt{\frac{8uvR}{\pi(u+v)}} t.$$

Dieser Ausdruck ist positiv für  $p_1 > p_2$ , also wird durch die Diffusion in der verdünnten Lösung Wärme erzeugt, in der concentrirteren ebensoviel Wärme absorbiert. Dass dieselbe mit  $t$  ohne Ende wächst, rührt davon her, dass die Lösungen sich beide ins Unendliche erstrecken, und also der Diffusionsprocess niemals ein Ende nimmt.

Betrachten wir beispielsweise eine Normallösung Salzsäure, die in reines Wasser diffundirt, so ist  $p_2 = 0$ ,  $p_1 = 0,001 R$ , ferner  $u:v$  wieder  $\doteq 272:54$ , endlich der absolute Werth von  $u = 3,1 \cdot 10^{-15}$  [ $SH^{-1}$ ].<sup>1)</sup> Dann wird in der ersten Stunde nach Beginn der Diffusion ( $t = 60^2$ ) auf der Seite des reinen Wassers für jeden Quadratcentimeter Querschnitt folgende calorimetrisch gemessene Wärme erzeugt:

$$\frac{0,001 \cdot 2,414 \cdot 10^{10} \cdot 60}{424,36 \cdot 10^5} \sqrt{\frac{8 \cdot 3,1 \cdot 10^{-15} \cdot 54 \cdot 2,414 \cdot 10^{10}}{\pi \cdot 326}} = 0,19 \text{ g Calorien.}$$

Die einzige, nicht unerhebliche Correction, welcher diese Zahl noch zu unterliegen hätte, wird durch den Umstand bedingt, dass HCl in einer Normallösung keineswegs vollständig, sondern nur bis etwa 80 Proc. dissociirt ist. Doch

1) Diese Zahl ist  $= 3244 \cdot 272/326 \cdot 1,063/9628^2 \cdot 10^{-10}$ . Darin bedeutet  $3244 \cdot 1,063 \cdot 10^{-10}$  die moleculare Leitfähigkeit der Salzsäure in derjenigen Concentration, für welche die relativen Beweglichkeiten berechnet sind (Kohlrausch, Wied. Ann. 26, p. 196. 1885), der folgende Bruch die Ueberführungszahl des Wasserstoffs in HCl, und 9628 die electrische Ladung eines gr. Ions. Allgemein ist die Beweglichkeit eines einwerthigen gr. Ions  $u = n\lambda/\epsilon^2$ , wo  $n$  die Ueberführungszahl des Ions in einer unendlich verdünnten Lösung, deren moleculare Leitfähigkeit  $\lambda$ .

wollen wir unsere angenäherte Voraussetzung noch zur Bestimmung der durch die erzeugte Wärme entstehenden Temperaturänderungen beibehalten, da dann die Rechnung vollständig durchgeführt werden kann.

§ 9. Temperaturänderung durch Diffusion.

Unter Berücksichtigung der Dichtigkeit 1, der Wärmecapacität 1 und der Wärmeleitung  $k$  des Wassers<sup>1)</sup> lassen sich die bei der betrachteten Diffusion zweier anfangs gleichmässig concentrirter Lösungen  $p_1$  und  $p_2$  gemäss der entwickelten Theorie auftretenden Temperaturdifferenzen vollständig berechnen. In irgend einem Volumenelement ändert sich die Temperatur  $\vartheta$  erstens vermöge der durch die Oberfläche zugeleiteten Wärme, zweitens vermöge der im Element erzeugten oben berechneten Wärme. Die letztere ergibt sich aus der Gleichung (14), wenn man darin  $J = 0$  und  $x' = x + dx$  setzt, und ist zur Reduction auf gr. Calorien noch mit dem mechanischen Wärmeäquivalent  $A = 424,36 \cdot 10^5$  zu dividiren. Dann beträgt die zeitliche Aenderung der Temperatur:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{R}{A} \cdot \frac{4uv}{u+v} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

oder, mit Berücksichtigung der Werthe von  $\partial^2 p / \partial x^2$  und  $a^2$ ) aus (17):

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{p_1 - p_2}{2aA} \cdot \frac{x}{\sqrt{\pi t^3}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}}.$$

Ausserdem soll  $\vartheta$  für  $t = 0$  und beliebiges  $x$  constant =  $\vartheta_0$  sein.

Die vollständige Lösung dieser Bedingungen ist gegeben durch:

---

1)  $k = 0,0014$   $\left[ \frac{\text{Grammcalorie}}{\text{Centimeter. Secunde. Celsiusgrad}} \right]$ , berechnet aus dem von H. F. Weber, Wied. Ann. 10. p. 320. 1880, für 18° angegebenen Werth 0,082, in dem die Minute als Zeiteinheit gilt. Die Anwendung der Werthe für reines Wasser und für constante Temperatur ist unbedenklich. Convectionsströme sind natürlich nicht berücksichtigt.

2) Für HCl-Lösung ist nach den oben benutzten Werthen von  $R$ ,  $u$  und  $v$ :  $a = 0,00498$   $[CS^{-1/2}]$ .

$$(18) \quad \vartheta - \vartheta_0 = \frac{2a^2(p_1 - p_2)}{(k - a^2)A\sqrt{\pi}} \cdot \int_{\frac{x}{2\sqrt{k}t}}^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\omega^2} d\omega,$$

wie sich leicht verificiren lässt. Man erhält dadurch die Temperatur als Function von Ort und Zeit. Nach (15) lässt sich auch schreiben:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{2a^2}{(k - a^2)A} \left[ p\left(\frac{ax}{\sqrt{k}}\right) - p(x) \right],$$

worin  $p(x)$  den osmotischen Druck im Punkte  $x$  bedeutet. Die Temperaturänderung (positiv in der verdünnteren Lösung) an einer Stelle  $x$  ist also zu jeder Zeit proportional der Concentrationsdifferenz, welche zwischen dieser Stelle und der im Verhältniss  $a/\sqrt{k}$  näher an der ursprünglichen Trennungsfläche gelegenen Stelle derselben Lösung besteht. Für die oben besprochene HCl-Lösung ist nach den angegebenen Werthen  $a/\sqrt{k} = 0,133$ .

An der ursprünglichen Trennungsfläche  $x = 0$  der Lösungen bleibt die Temperatur für alle Zeiten constant  $= \vartheta_0$ , dagegen besteht für eine bestimmte Zeit  $t$  auf der einen Seite ein räumliches Temperaturmaximum, auf der anderen ein Temperaturminimum, und zwar, wie man durch Differentiation von  $\vartheta$  nach  $x$  findet, in den Entfernungen:

$$x = \pm \sqrt{t \cdot \frac{2ka^2}{k - a^2} \cdot \log \frac{k}{a^2}}.$$

Maximum und Minimum rücken also symmetrisch und immer langsamer auseinander, bis ins Unendliche. Für die Diffusion von HCl ist z. B. nach Ablauf der ersten Stunde ( $t = 60^2$ ) die Lage des Temperaturmaximums und -Minimums gegeben durch:

$$x = \pm 0,306,$$

sodass um diese Zeit Maximum und Minimum um 0,612 cm von einander entfernt liegen.

Der Betrag des Temperaturmaximums und -Minimums ist ganz unabhängig von der Zeit, wie sich sogleich ergibt, wenn man für den in der letzten Formel gegebenen Werth von  $x$  aus (18) die zugehörige Temperatur  $\vartheta$  berechnet. Man erhält dann:



$$\vartheta - \vartheta_0 = \pm \frac{2a^2(p_1 - p_2)}{(k - a^2)A\sqrt{\pi}} \cdot \int e^{-\omega^2} d\omega \cdot \frac{\sqrt{\frac{k}{2(k-a^2)} \log \frac{k}{a^2}}}{\sqrt{\frac{a^2}{2(k-a^2)} \log \frac{k}{a^2}}}$$

Der Werth des Integrals ist constant, unabhängig von der Zeit und den Concentrationen. Für HCl wird die untere Grenze 0,191, die obere 1,434 und das Integral erhält den Werth 0,66.<sup>1)</sup> Nehmen wir nun wieder als Beispiel die Diffusion einer Salzsäurelösung vom Normalgehalt in reines Wasser, so ist  $p_1 = 0,001 R$ ,  $p_2 = 0$ , wodurch das Temperaturmaximum und -Minimum sich bestimmt zu:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \pm 0,0077.$$

Somit beträgt bei dem betrachteten Diffusionsvorgang die grösste Temperaturdifferenz, die zwischen einer erwärmten Stelle auf der einen Seite und einer abgekühlten Stelle auf der anderen Seite eintritt, 0,015°. Ihr Nachweis, etwa auf thermo-electrischem Wege, dürfte, wenigstens qualitativ, nicht unmöglich sein. Bei einer quantitativen Prüfung müsste man natürlich auch den Dissociationsgrad berücksichtigen.

#### § 10. Zeitdauer des Ladungsvorgangs.

Nachdem wir in den vorhergehenden Anwendungen immer von der sehr nahe zutreffenden Annahme ausgegangen sind, dass die freien Electricitäten der Lösung sich stets momentan in das durch die augenblicklichen Concentrationen bedingte Gleichgewicht setzen, wollen wir zum Schluss noch die Erscheinungen des „Ladungsvorganges“ (p. 168) ins Auge fassen, und zwar für den einfachen Fall, dass für  $t=0$  die Concentrationen in einer Lösung von beliebigen Electrolyten als Functionen einer Coordinate  $x$  beliebig gegeben und zugleich die Potentialfunction  $\varphi$  überall constant sei, sodass im ersten Augenblick gar keine freie Electricität in der Lösung vorhanden ist. Dann gilt die Gleichung (8) in der Form:

$$\frac{K}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \epsilon \frac{\partial^2 (U - V)}{\partial x^2} + \frac{\epsilon^2}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\},$$

oder nach  $x$  integrirt:

1) Berechnet durch mechanische Quadratur.

$$-\frac{K}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial (U - V)}{\partial x} + \frac{\varepsilon^2}{R} (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + f(t).$$

Die Zeitfunction  $f(t)$  ist bestimmt, wenn an einem bestimmten Punkt  $\partial \varphi / \partial x$  für alle Zeiten gegeben ist. Die ganze Dauer des Ladungsvorganges ist so kurz, dass sich während desselben die Concentrationen, also auch  $U$  und  $V$ , nicht wesentlich ändern. Nehmen wir nun den einfachsten Fall  $f(t) = 0$ , so lässt sich die Gleichung unter den gemachten Voraussetzungen nach  $t$  integrieren und wir erhalten:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial (U - V)}{U + V} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{4\pi c^2 \varepsilon (U + V)t}{KR}} \right).$$

Für  $t=0$  ist  $\partial \varphi / \partial x$  überall  $=0$ , der Annahme gemäss. Hierauf beginnt aber die electriche Intensität sich sehr schnell zu ändern, um bald auf ihren definitiven Werth, der mit der Gleichung (12) übereinstimmt, zu gelangen. Die Schnelligkeit des Ladungsvorganges hängt ab von dem Coefficienten von  $t$  in der Exponentialfunction, welcher z. B. für eine Normallösung HCl ( $U=up=u.0,001.R$  und  $V=v.0,001.R$ ) den Werth hat:

$$4,87 \cdot 10^{10} [S^{-1}].$$

Ist somit diese Schnelligkeit sehr beträchtlich, so übersteigt sie doch nicht die für die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes nachweisbare Grenze.<sup>1)</sup>

Berlin, December 1889.

1) Vgl. E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 217. 1889.