

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XL.

I. *Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Electrolyte; von Max Planck.*

(Im Auszug, mit einer Einleitung in die Theorie der Lösungen, veröffentlicht in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, Sitzung vom 18. April 1890. Mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die von Nernst¹⁾ aufgestellte und dann von mir²⁾ strenger begründete Theorie der Electricitätserregung in verdünnten electrolytischen Lösungen gestattet es, die electricischen Spannungen zu berechnen, welche innerhalb einer Lösung beliebiger Electrolyte auftreten, falls die Concentration eines jeden der gelösten Stoffe sich in beliebig gegebener Weise von Punkt zu Punkt ändert. Aber gerade in dem Fall, welcher für die Anwendung der interessanteste ist: dem der Berührung zweier verschiedener Lösungen, stellt sich dieser Berechnung eine Schwierigkeit entgegen, welche die unmittelbare Anwendung der allgemeinen Formel illusorisch macht. Aus diesem Grunde ist sowohl in den Untersuchungen von Nernst, als auch in den meinigen die Berechnung der Potentialdifferenz beschränkt geblieben auf den speciellen Fall, dass die beiden Lösungen den nämlichen Electrolyten, nur in verschiedener Concentration, enthalten.

In der nachfolgenden Arbeit beabsichtige ich zu zeigen, wie die Berechnung der Potentialdifferenz auch für den all-

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 2. p. 613. 1888; 4. p. 129. 1889.

2) M. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890.

gemeinen Fall zweier Lösungen beliebig vieler binärer Electrolyte ausgeführt werden kann.

Wir gehen aus von den allgemeinen Gesetzen, welche die Vorgänge innerhalb einer ungleichmässig concentrirten, bis zur vollständigen Dissociation aller gelösten Stoffe verdünnten Lösung beliebiger Electrolyte regeln und die ich a. a. O. aus den Principien der Electrostatik und der Hydrodynamik abgeleitet habe.

Bezeichnen c', c'', \dots die räumlichen Concentrationen (Anzahl Ionen in der Volumeneinheit) der positiven Ionen, u', u'', \dots ihre Beweglichkeiten, d. h. die jeweilige Geschwindigkeit, die ein Ion unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 besitzt, ferner $\bar{c}', \bar{c}'', \dots$ die Concentrationen der negativen Ionen, v', v'', \dots ihre Beweglichkeiten, wobei zur Abkürzung:

$$\begin{aligned} u' c' + u'' c'' + \dots &= U, \\ v' \bar{c}' + v'' \bar{c}'' + \dots &= V \end{aligned}$$

gesetzt werden soll;¹⁾ des weiteren φ die electriche Potentialfunction, x die (einzige) Raumcoordinate, t die Zeit, endlich die Constante ϵ die electriche Ladung eines einwerthigen positiven Ions und die Constante R den osmotischen Druck eines die Volumeneinheit einnehmenden Ions, so ist die Bewegung der Ionen (und somit der Electricität) für alle Zeiten eindeutig bestimmt durch die Gleichungen:²⁾

$$(1) \quad c' + c'' + \dots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \dots = c,$$

wobei c die „Gesamtconcentration“ der Lösung bedeutet:

$$(2) \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = u' R \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + u' \epsilon \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

u. s. w. für alle positiven Ionen.

$$(3) \quad \frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} = v' R \frac{\partial^2 \bar{c}'}{\partial x^2} - v' \epsilon \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{c}' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

u. s. w. für alle negativen Ionen.

1) Die hier definirten Grössen U und V unterscheiden sich von den in meiner früheren Arbeit gebrauchten, ebenso benannten Grössen durch den constanten Factor R . Im absoluten C.G.S.-System sind sie hier von der Dimension: [C-³GSH-²]. Ueber die Bedeutung des Dimensionszeichens H vgl. l. c. p. 164. Anm.

2) M. Planck, l. c. Gl. (10), (5), (6), (12).

Hierbei ist, wenn wir voraussetzen, dass kein Strom durch die Lösung fliesst:

$$(4) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial (U - V)}{U + V},$$

wie sich auch ergibt, wenn man die Gleichungen (2) addirt, davon die Gleichungen (3) subtrahirt und dann nach x integriert.

Für den Anfangszustand sind die Concentrationen aller Ionen als Functionen von x beliebig festzusetzen, die nur überall der Gleichung (1) genügen müssen. Besondere Grenzbedingungen sind überflüssig, wenn die Lösung ein gehöriges Volumen besitzt.

Da es sich für uns nicht um den Vorgang der Diffusion, sondern nur um die Potentialdifferenz bei gegebenen Concentrationen handelt, so genügt im allgemeinen die Gl. (4), um, über ein endliches Intervall von x integriert, die Potentialdifferenz zwischen irgend zwei Stellen der Lösung zu finden, die sich nur mit der fortschreitenden Diffusion, also verhältnissmässig langsam ändern wird. Jene Gleichung ist aber offenbar nur anwendbar auf eine stetige Veränderlichkeit der Concentrationen im Raume, sie lässt also zunächst im Stich, wenn man sie zur Berechnung der Potentialdifferenz zweier verschiedener homogener Lösungen anwenden will, da in diesem Fall die Concentrationen, deren Differentialquotienten nach x überall = 0 sind, an der Berührungsfläche Sprünge erleiden. Jedoch kann man statt dessen unmittelbar einen anderen Fall substituiren, in dem die Concentrationen stetig sind, wenn man nur statt einer Grenzfläche eine Grenzschicht von äusserst kleiner, aber endlicher Dicke δ annimmt, welche einen stetigen Uebergang der Werthe aller Concentrationen von der einen Lösung bis zur anderen vermittelt. Dadurch müssen die Differentialquotienten der Concentrationen nach x , die ausserhalb der Grenzschicht = 0 sind, innerhalb derselben sehr grosse Werthe annehmen; dasselbe gilt nach der Gleichung (4) auch für den Differentialquotienten von φ nach x .

Hier erwächst nun aber die am Eingang erwähnte Schwierigkeit, dass man je nach der Wahl der Functionen,

welche die Abhängigkeit der Concentrationen von x in der Grenzschrift ausdrücken, verschiedene Werthe der Potentialdifferenz zu beiden Seiten der Grenzschrift erhält, wie man sich leicht durch die Betrachtung der Gleichung (4) überzeugt. In der That ist jeder der unendlich vielen verschiedenen so erhaltenen Werthe für die Potentialdifferenz als von vornherein gleich wahrscheinlich, und daher als in der Natur möglich anzusehen.

Aber man überzeugt sich ebenso leicht aus den Gleichungen (2) und (3), dass ein solcherweise angenommener Zustand sich im allgemeinen mit der Zeit äusserst schnell ändern muss; denn da die Differentialquotienten der Concentrationen c und der Potentialfunction φ nach x in der Grenzschrift sehr grosse Werthe haben, müssen auch die Abgeleiteten nach t sehr gross ausfallen. Es wird sich daher auch die einem solchen Zustand entsprechende Potentialdifferenz zugleich sehr schnell mit ändern und also gar nicht zur electrostatischen Beobachtung kommen können. Ein stabilerer Zustand — und dieser allein ist der electrostatischen Messung zugänglich — wird erst dann erreicht sein, wenn in der Grenzschrift die zeitlichen Differentialquotienten der Concentrationen mindestens endlich sind, also gegen die räumlichen Differentialquotienten verschwinden.

Die letzte Bedingung wollen wir nun auf die obigen Gleichungen, die allgemein für den Verlauf des ganzen Processes gelten, anwenden und daraus denjenigen Zustand der Grenzschrift ableiten, der sich nach verschwindend kurzer Zeit herstellt. Wenn sich dann weiter findet, dass die Potentialdifferenz, welche diesem Zustand entspricht, auch unabhängig ist von der oben willkürlich angenommenen Dicke δ der Grenzschrift, so werden wir diese Potentialdifferenz schlechthin als Potentialdifferenz der beiden Lösungen zu bezeichnen haben; denn diese ist es, welche thatsächlich gemessen wird.

Die besonderen Bedingungen, welche der von uns zu untersuchende stabile Zustand der Grenzschrift zu erfüllen hat, sind offenbar nach den Gleichungen (2) und (3) gegeben durch:

$$\begin{aligned} 0 &= R \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \\ 0 &= R \frac{\partial^2 \bar{c}'}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{c}' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

gültig für das Intervall von $x = 0$ bis $x = \delta$, oder durch Integration nach x :

$$(5) \quad A' = R \frac{\partial c'}{\partial x} + \varepsilon c' \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

$$(6) \quad B' = R \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x} - \varepsilon \bar{c}' \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Die Integrationsconstanten A', \dots, B', \dots werden im allgemeinen sehr grosse Werthe haben und können noch von t abhängen.

Setzen wir zur Abkürzung:

$$A' + A'' + \dots = A, \quad B' + B'' + \dots = B,$$

so ergibt sich mit Rücksicht auf (1) durch Addition:

$$A = R \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad B = R \frac{\partial c}{\partial x} - \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

und hieraus einerseits durch Addition:

$$2R \frac{\partial c}{\partial x} = A + B,$$

also durch Integration:

$$2Rc = (A + B)x + \text{const.},$$

d. h. die Gesamtconcentration c ändert sich in der Grenzschicht linear mit x . Wenn also z. B. in beiden Lösungen die Gesamtconcentrationen gleich sind, so besitzt auch die Grenzschicht überall dieselbe Gesamtconcentration. Die Integrationsconstante bestimmt sich aus den Concentrationen in den beiden Lösungen. Unterscheiden wir die Werthe der auf die beiden Lösungen bezüglichen Constanten durch die Indices 1 und 2, so gelten für $x = 0$ die Grössen mit dem Index 1, für $x = \delta$ die mit dem Index 2, und es wird:

$$(7) \quad 2R(c_2 - c_1) = (A + B)\delta$$

und:
$$c = \frac{c_2 - c_1}{\delta} \cdot x + c_1.$$

Andererseits erhalten wir durch Subtraction:

$$2\varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = A - B,$$

also mit Benützung des obigen Resultates:

$$(8) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{(A - B) \delta}{2 \varepsilon [(c_2 - c_1)x + c_1 \delta]},$$

und durch Integration über x von 0 bis δ als Potentialdifferenz der beiden Lösungen:

$$(9) \quad \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{(A - B) \delta}{2 \varepsilon (c_2 - c_1)} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Jetzt handelt es sich nur noch um die Bestimmung der Constanten $(A - B)$. Zu diesem Zwecke müssen wir noch eine Integration ausführen, wollen aber vorher noch zur Abkürzung die Constante:

$$(10) \quad \xi = \left(\frac{c_2}{c_1} \right)^{\frac{(A - B) \delta}{2 (c_2 - c_1) R}}$$

einführen, wodurch die letzte Gleichung übergeht in:

$$(11) \quad \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log \xi.$$

Wir multipliciren die Gleichungen (5) mit u' , $u'' \dots$ und addiren, wodurch entsteht:

$$u' A' + u'' A'' + \dots = R \frac{\partial U}{\partial x} + \varepsilon U \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Ebenso liefern die Gleichungen (6):

$$v' B' + v'' B'' + \dots = R \frac{\partial V}{\partial x} - \varepsilon V \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt zunächst, unter Berücksichtigung des Werthes (4) von $\partial \varphi / \partial x$:

$$u' A' + u'' A'' + \dots = v' B' + v'' B'' + \dots = C,$$

und daher, mit gleichzeitiger Benützung von (8):

$$C = R \frac{\partial U}{\partial x} + U \cdot \frac{(A - B) \delta}{2 [(c_2 - c_1)x + c_1 \delta]},$$

$$C = R \frac{\partial V}{\partial x} - V \cdot \frac{(A - B) \delta}{2 [(c_2 - c_1)x + c_1 \delta]}.$$

Diese beiden Differentialgleichungen der Functionen U und V von x sind von der ersten Ordnung und lassen sich daher allgemein integriren. Das Resultat lautet für die erste Gleichung, wie sich auch unmittelbar verificiren lässt:

$$U = \frac{2C[(c_2 - c_1)x + c_1 \delta]}{2(c_2 - c_1)R + (A - B)\delta} + [(c_2 - c_1)x + c_1 \delta]^{-\frac{(A - B) \delta}{2(c_2 - c_1)R}} \times \text{const.}$$

Berücksichtigt man, dass für $x = 0$ $U = U_1$, und für $x = \delta$ $U = U_2$, so erhält man zwei Gleichungen, und daraus durch Elimination der const., mit Einführung der oben definirten Hilfsgrösse ξ :

$$(12) \quad \xi U_2 - U_1 = \frac{2C\delta \cdot (\xi c_2 - c_1)}{2(c_2 - c_1)R + (A - B)\delta},$$

und auf ganz analogem Wege:

$$V_2 - \xi V_1 = \frac{2C\delta \cdot (c_2 - \xi c_1)}{2(c_2 - c_1)R - (A - B)\delta}.$$

Also durch Division, zur Eliminirung von C :

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{2(c_2 - c_1)R - (A - B)\delta}{2(c_2 - c_1)R + (A - B)\delta} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}.$$

Endlich, wenn man hierin noch aus (10) ξ für $(A - B)$ einführt:

$$(13) \quad \frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}.$$

Diese in ξ transcendente Gleichung enthält die Lösung der Aufgabe. Denn hat man aus ihr mit Hülfe der gegebenen Constanten c_1 , c_2 , U_1 , V_1 , U_2 , V_2 den Werth von ξ bestimmt, so ist nach (11) die gesuchte Potentialdifferenz:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log \xi,$$

oder, mit Benutzung der Werthe¹⁾:

$$\varepsilon = 9628 [C^{1/2} G^{-1/2} H]$$

und für 18° C.: $R = 2,414 \cdot 10^{10} [C^2 S^{-2} H]$,

unter Reduction auf Volts:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2,414 \cdot 10^{10}}{9628 \cdot 10^8} \log \xi = 0,02507 \cdot \log \xi \text{ Volt.}$$

Untersuchen wir nun die Eigenschaften der Grösse ξ näher. Zunächst ersieht man, dass ξ durch vier unabhängige Constante bestimmt ist: nämlich einmal durch das Verhältniss der Gesamtconcentrationen beider Lösungen $c_2 : c_1$, das wir künftig einfach mit k bezeichnen wollen, und dann durch die drei Verhältnisse $U_1 : V_1 : U_2 : V_2$. In der That darf nach dem Superpositionsprincip von Nernst die Potentialdifferenz sich nicht ändern, wenn alle Concentrationen gleichmässig

1) M. Planck, l. c. p. 164.

vervielfacht werden. Ebenso erkennt man, dass die Potentialdifferenz nicht von den absoluten, sondern nur von den relativen Werthen der Beweglichkeiten u und v der Ionen abhängt, sodass man für 18° C. direct die von F. Kohlrausch¹⁾ angegebenen Werthe benutzen kann:

K	NH ₄	Na	Li	Ag	H
52	50	32	24	42	272
Cl	J	NO ₃	ClO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	OH
54	55	48	42	26	143

Ferner ist leicht zu sehen, dass bei Vertauschung der Indices 1 und 2 ξ in $1/\xi$ übergeht, wie es sein muss.

Um sich zu überzeugen, dass der Gl. (13) in jedem Falle ein bestimmter positiver Werth von ξ entspricht, — natürlich können für reelle Potentialdifferenzen nur positive ξ in Betracht kommen — ist es wohl am bequemsten, den Verlauf der beiden Curven zu untersuchen, welche durch die Gleichungen:

$$\frac{\log k - \log \xi}{\log k + \log \xi} \cdot \frac{k\xi - 1}{k - \xi} = \eta, \quad \left(k = \frac{c_2}{c_1}\right), \quad \frac{U_2 \xi - U_1}{V_2 - V_1 \xi} = \eta$$

dargestellt werden, wenn ξ als Abscisse, η als Ordinate eines Punktes aufgefasst wird. Der Schnittpunkt dieser beiden Curven liefert den gesuchten Werth von ξ .

Betrachten wir zunächst die erste Curve, deren Verlauf von der einen positiven Constanten k abhängt.

$$\begin{aligned} \text{Für } \xi = 0 \text{ ist } \eta &= \frac{1}{k}, & \text{für } \xi = 1 \text{ ist } \eta &= 1, \\ & & \text{für } \xi = \infty \text{ ist } \eta &= k. \end{aligned}$$

Die Ordinate ändert sich also von $1/k$ bis k , und zwar ohne irgendwo ein Maximum oder Minimum anzunehmen. Man überzeugt sich davon durch die Bildung des Differentialquotienten $d\eta/d\xi$, der stets das gleiche Vorzeichen hat, was hier jedoch nicht näher ausgeführt werden soll. Daher ändert sich η fortwährend in gleichem Sinne mit ξ , bleibt also immer positiv und zwischen den Grenzen k und $1/k$. Die Untersuchung der Curve wird auch dadurch erleichtert, dass zu zwei reciproken Werthen ξ und $1/\xi$ offenbar reciproke Werthe η und $1/\eta$ gehören. Je mehr sich k dem Werthe 1 nähert, desto mehr nähern sich die extremen Werthe von

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

η einander, und die Curve geht schliesslich für $k = 1$ in die Gerade über, die in der Entfernung 1 parallel der Abscissenaxe verläuft. Dieser besonders einfache Fall soll unten noch näher besprochen werden.

Die zweite Curve, die durch die drei positiven Verhältnisse $U_1:V_1:U_2:V_2$ charakterisirt wird, stellt eine gleichseitige Hyperbel dar, deren Asymptoten parallel den Coordinatenaxen sind. Für $\xi = 0$, sowie für $\xi = \infty$ wird η negativ; die positiven Werthe von η , die nach dem Vorigen hier allein in Betracht kommen können, liegen alle in dem Intervalle zwischen:

$$\xi = \frac{U_1}{U_2} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{V_2}{V_1},$$

für welches η alle Werthe zwischen 0 und ∞ , und zwar jeden einmal, annimmt. Daraus folgt, dass es in diesem Intervalle immer einen Schnittpunkt der beiden Curven gibt. Die nähere Bestimmung von ξ kann entweder durch graphische Darstellung oder durch eine der bekannten analytischen Näherungsmethoden der Auflösung transcscendenter Gleichungen vorgenommen werden; wir beschränken uns hier auf einige allgemeine Folgerungen.

Da ξ zwischen U_1/U_2 und V_2/V_1 liegt, so liegt die Potentialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$ stets zwischen:

$$0,02507 \cdot \log \frac{U_1}{U_2} \quad \text{und} \quad 0,02507 \cdot \log \frac{V_2}{V_1} \text{ Volt.}$$

Im speciellen Falle $U_1 V_1 = U_2 V_2$ ist also:

$$(14) \quad \varphi_2 - \varphi_1 = 0,02507 \cdot \log \frac{U_1}{U_2} \text{ Volt.}$$

Hieraus folgt auch, dass die Potentialdifferenz nur dann unendlich gross werden kann, wenn eine der Grössen U , V gleich 0 wird. Dann sind aber die Concentrationen sämtlicher Ionen einzeln = 0, d. h. die betreffende Lösung besteht aus reinem Wasser.

Fragen wir ferner, unter welcher Bedingung die Potentialdifferenz positiv oder negativ ausfällt. Diese Frage fällt zusammen mit der, ob $\xi >$ oder < 1 . Für den Grenzfall $\xi = 1$ liefert die Gl. (13) die Bedingung:

$$U_1 + V_2 = V_1 + U_2,$$

also muss auch umgekehrt, wenn diese Bedingung erfüllt ist, $\xi = 1$ werden. Im allgemeinen ist daher, wie man durch Betrachtung eines speciellen Falles, etwa des in (14) dargestellten, ersieht, $\xi >$ oder < 1 , d. h. $\varphi_2 - \varphi_1$ positiv oder negativ, je nachdem:

$$U_1 + V_2 > \quad \text{oder} \quad < V_1 + U_2.$$

Zu den speciellen Fällen, welche die Berechnung der Potentialdifferenz in geschlossener Form gestatten, gehört auch der am Eingang dieser Abhandlung erwähnte, dass die beiden Lösungen den nämlichen Electrolyten, nur in verschiedener Concentration, enthalten. Dann ist:

$$\begin{aligned} U_1 &= uc_1, & U_2 &= uc_2, \\ V_1 &= vc_1, & V_2 &= vc_2, \end{aligned}$$

also:
$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{c_2}{c_1},$$

und aus Gl. (13):
$$\log \xi = \frac{v-u}{v+u} \log \frac{c_2}{c_1},$$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{v-u}{v+u} \log \frac{c_2}{c_1}$$

übereinstimmend mit der früher von Nernst und von mir auf anderem Wege gefundenen Lösung.

Wenn es sich um den Vergleich der hier entwickelten Theorie mit den Ergebnissen der Erfahrung handelt, so ist zunächst zu beachten, dass die von uns gemachte Annahme der vollständigen Dissociation immer nur angenähert richtig ist und deshalb die berechneten Werthe niemals genau den beobachteten entsprechen können, sie stellen eben nur die Grenzwerte dar, denen sich die Potentialdifferenz nähert, wenn die Lösungen immer verdünnter angenommen werden. Der Einfluss, welchen die unvollkommene Dissociation auf den Werth der Potentialdifferenz hat, ist dadurch noch ganz besonders verwickelt, dass der Dissociationsgrad sich innerhalb der Uebergangsschicht zugleich mit den Concentrationen ändern wird. Am sichersten wird man immer gehen, wenn man zugleich feststellt, dass sich die Potentialdifferenz mit gleichmässig wachsender Verdünnung aller Stoffe in beiden Lösungen nicht mehr beträchtlich ändert. Immerhin lassen sich zahlreiche Lösungen herstellen, bei denen diese Bedingung als genügend erfüllt zu betrachten ist.

Ferner ist ein besonderer Umstand zu erwähnen, der bei der Prüfung der theoretischen Formel zu bedenken ist. Die von uns angestellten Betrachtungen gelten nur unter der Voraussetzung, dass auch an der Berührungsstelle der beiden Lösungen alle Ionen dissociirt bleiben und sich unabhängig von einander bewegen. Wenn auch im allgemeinen diese Voraussetzung durch genügende Verdünnung immer erfüllt werden kann, so gibt es doch einen einzigen Fall, wo dies nicht möglich ist, nämlich den, dass die eine Lösung H-Ionen, die andere aber HO-Ionen enthält; denn dies sind die einzigen Arten von Ionen, die in wässriger Lösung nicht frei nebeneinander existiren können, da sie sich überall, wo sie zusammenkommen, zu H_2O -Moleculen verbinden.¹⁾ Dadurch wird aber nicht nur infolge der eintretenden Wärmetönung und Temperaturänderung, deren Einfluss nur ein secundärer sein würde, sondern namentlich durch die Verminderung der Zahl der freien Ionen ein wesentlich anderer Zustand geschaffen, als derjenige ist, auf den sich unsere Betrachtungen beziehen. Dieser eine Fall erfordert also eine besondere Behandlung, die zwar gar nicht schwierig durchzuführen sein würde, die aber doch hier der Kürze halber dadurch umgangen werden soll, dass wir diesen Fall ganz von der Untersuchung ausschliessen.

Endlich möchte ich noch hervorheben, dass die hier berechneten Potentialdifferenzen auch nach der Theorie keineswegs unabhängig von der Zeit sind. Denn der Zustand zweier sich berührender Lösungen ist niemals ein Gleichgewichtszustand, da bis zur vollständigen Vermischung Diffusion stattfindet. Gerade beim Beginn des Vorgangs ist die Diffusion am stärksten, nämlich an den beiden Grenzflächen der Uebergangsschicht zwischen beiden Lösungen, wo das Concentrationsgefälle aller Stoffe starke Aenderungen erleidet. Dadurch wird die Grundlage der ganzen Rechnung: das Vorhandensein einer sehr dünnen Uebergangsschicht, je nach der Natur der Lösungen mehr oder weniger schnell aufgehoben, und die Potentialdifferenz kann sich ändern, indem sie sich wahr-

1) Eine möglicher Weise stattfindende theilweise Dissociation der H_2O -Molecüle ist jedenfalls zu gering, um hier in Betracht zu kommen.

scheinlich immer verkleinert, um schliesslich beim Eintritt der vollständigen Vermischung ganz zu verschwinden; in der That ist bei manchen Lösungen ein constanter Werth der Potentialdifferenz gar nicht zu beobachten, wobei selbstverständlich auch andere Ursachen hierfür nicht ausgeschlossen sind. Da nun die theoretische Formel immer den Werth der Potentialdifferenz beim Beginn der Diffusion gibt, so wird bei jedem Vergleich der Erfahrung mit der Theorie darauf zu achten sein, dass die beobachtete Potentialdifferenz wenigstens einigermaassen constant bleibt; dann kann man mit gewissem Rechte annehmen, dass der wirkliche Anfangswerth von dem beobachteten nicht mehr erheblich abweicht.

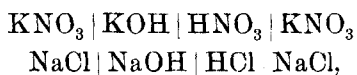
Dies dürften, soviel ich sehe, alle besonderen Bedingungen sein, die bei der Prüfung der Theorie zu erwägen sind.

Bekanntlich ist es mittelst der gewöhnlichen Methoden nicht möglich, die Potentialdifferenz zweier heterogener Körper einzeln zu messen, sondern man misst immer nur die Summe der Differenzen mehrerer Körper, die hintereinander zu einer Kette verbunden sind, wobei aber, um jeden Einfluss des umgebenden Isolators zu vermeiden, das Endglied der Kette mit dem Anfangsglied identisch sein muss. Es ist jedoch leicht, solche Ketten herzustellen, deren electromotorische Kraft sich nur aus Potentialdifferenzen zwischen je zwei Lösungen zusammensetzt, sodass dieselbe mittelst unserer Theorie berechnet werden kann.

Derartige „Flüssigkeitsketten“ sind zuerst sorgfältig untersucht worden von Jacob Worm Müller;¹⁾ leider sind aber die dort mitgetheilten Zahlen, soweit sie für verdünnte Lösungen binärer Electrolyte gelten, nicht geeignet, um mit der theoretischen Formel verglichen zu werden, sie beziehen sich nämlich alle auf den oben von uns ausdrücklich ausgeschlossenen Fall, dass in der Kette eine Stelle vorkommt, in welcher H-Ionen mit HO-Ionen zusammenstossen. Eine besondere theoretische Behandlung dieses Falles zum Zwecke einer quantitativen Vergleichung schien mir auch aus dem Grunde nicht viel zu versprechen, weil ich in der ganzen

1) J. W. Müller, Pogg. Ann. 140. p. 114, 380. 1870.

Abhandlung keine Angabe über die Temperatur gefunden habe, bei der die Versuche angestellt sind, und die doch sowohl auf die Beweglichkeitszahlen, als auch namentlich auf die Gasconstante R von Einfluss ist. Nur Ein Satz, der allgemeinste und wichtigste aller von Müller aufgefundenen, der offenbar unabhängig von der Temperatur gilt, wäre hier anzuführen¹⁾: „Lösungen von Alkali und Säure nach Aequivalentverhältnissen, sodass gleiche Volumina einander neutralisiren, und die von diesen gleichen Volumina gebildete Salzlösung zur Kette combinirt, geben keinen Strom, mag das Endgliederpaar die Salzlösung, die Säure oder das Alkali sein.“ Dies Gesetz gilt gerade für verdünnte Lösungen, weil bei ihnen die störende Wirkung der Wärmetönung zwischen Säure und Alkali am meisten vermieden ist. Solche „stromlose“ Anordnungen sind z. B.:



wobei nach der genannten Bedingung die moleculare Concentration der Salzlösung offenbar halb so gross sein muss, wie die der Säure und der Base. Die Gültigkeit des angeführten Gesetzes ergibt sich nach unserer Theorie ähnlich wie nach Müller's Darstellung als Folge der Erwägung, dass durch die Vereinigung von H und HO eine Salzlösung gebildet wird, von derselben Concentration, wie die in der Kette bereits vorhandene.

Merkwürdig und nothwendig zu erwähnen ist übrigens, dass Müller seinen theoretischen Erwägungen den Satz zu Grunde legte,²⁾ dass „die Spannung zwischen irgend einer Flüssigkeit und Wasser in der Regel geringfügig ist und in den Hintergrund tritt gegen diejenige der Lösungen verschiedener Stoffe,“ und ferner den anderen Satz³⁾, dass zwei Lösungen des nämlichen Salzes von verschiedener Concentration bei der Berührung keine Potentialdifferenz geben — Ansichten, die beide sowohl mit unserer Theorie als auch mit mehreren Erfahrungen sich in geradem Gegensatz be-

1) J. W. Müller, l. c. p. 130.

2) J. W. Müller, l. c. p. 122.

3) J. W. Müller, l. c. p. 381.

finden.¹⁾ Ueberhaupt ist charakteristisch, dass Müller überall nach einem Zusammenhang der Stromrichtung mit der chemischen Natur (Salz, Säure, Alkali) der Lösungen suchte, während unsere Theorie die Ursache der Potentialdifferenz ausschliesslich in den Kohlrausch'schen Beweglichkeitszahlen erblickt.

Wir wenden uns nun zur näheren Betrachtung des speciellen Falles, dass die Gesamtconcentrationen in beiden Lösungen einander gleich sind.

Lösungen von gleicher Gesamtconcentration.

$$c_2 = c_1 = c \quad \text{oder} \quad k = 1.$$

Dieser Fall erledigt sich sehr einfach; denn für ihn folgt aus der Gleichung (13):

$$\xi = \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2},$$

also die Potentialdifferenz der beiden Lösungen:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2}.$$

Wenn ausserdem jede Lösung nur einen einzigen Electrolyten enthält, so können wir setzen:

$$\begin{array}{ll} U_1 = u' c & U_2 = u'' c \\ V_1 = v' c & V_2 = v'' c \end{array}$$

und, für 18° Cels.:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0,02507 \cdot \log \frac{u' + v'}{v' + u'} = 0,0577 \cdot \log \frac{u' + v'}{v' + u'} \text{ Volt}$$

ganz unabhängig von der Concentration.

Für derartige Potentialdifferenzen zwischen zwei verdünnten Lösungen von gleicher Concentration hat Nernst durch directe Beobachtung, mit Hülfe der von ihm entwickelten Theorie der „umkehrbaren Electroden“ Werthe abgeleitet, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Dieselben beziehen sich auf die Temperatur 18° C. und auf die Verdünnung $\frac{1}{10}$ normal ($\frac{1}{10}$ g Molecül in 1 l), für welche in den benutzten Lösungen die Dissociation schon weit vorgeschritten ist, und zwar für alle Stoffe sehr nahezu in gleichem Grade. Als Anion ist überall Cl gewählt. Die in der zweiten Spalte stehenden Zahlen ergeben sich aus

1) Vgl. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 139. 1889.

der letzten Formel mit Hülfe der schon oben (p. 568) angeführten Zahlen für die relative Beweglichkeit der Ionen:

		beobachtet Volt	berechnet Volt
HCl	KCl	+0,0285	+0,0282
HCl	NaCl	+0,035	+0,0334
HCl	LiCl	+0,040	+0,0358
KCl	NaCl	+0,0040	+0,0052
KCl	LiCl	+0,0069	+0,0077
NaCl	LiCl	+0,0027	+0,0024

Von den „beobachteten“ Zahlen sind die drei letzten der Nernst'schen Tabelle¹⁾ entnommen, die drei ersten verdanke ich einer gütigen brieflichen Mittheilung des Hrn. Nernst, welcher seine Beobachtungen, die mit einer HCl-Lösung vom Gehalte 0,086 normal angestellt wurden, auf den Gehalt 0,1 normal umgerechnet hat.²⁾ Die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werthe ist in Anbetracht der Unsicherheiten, welche namentlich den letzteren wegen der Beweglichkeitszahlen anhaften, als eine entschiedene Bestätigung der Theorie anzusehen.

Nachdem die Potentialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$ der beiden Lösungen bestimmt ist, sind die Werthe der Constanten $A\delta$, $B\delta$, $C\delta$ unmittelbar aus den Gleichungen (7), (9) und (12) zu entnehmen. Dadurch sind auch die Grössen $\partial\varphi/\partial x$, U , V als Functionen von x (oder c) innerhalb der Grenzschicht vollkommen bestimmt. Ebenso erhält man für die Concen-

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 166. 1889.

2) Erstere Verdünnung hatte Hr. Nernst deshalb gewählt, weil aus dem Leitungsvermögen folgen würde, dass eine HCl-Lösung dieser Concentration ebenso viel freie Cl-Ionen enthält, wie eine 0,1 normale Lösung von KCl, NaCl oder LiCl. Inzwischen hat sich aber aus Beobachtungen über die Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen als höchst wahrscheinlich ergeben, dass HCl nur ebenso stark dissociert ist, wie die genannten Salze, sodass äquivalente Lösungen auch gleichviel freie Ionen enthalten würden. Demgemäss ist in der Tabelle auch für HCl die Concentration 0,1 normal eingeführt. Die Zahl für HCl | KCl ist berechnet auf Grund der l. c. p. 166 mitgetheilten Beobachtungen für die Concentrationen 0,086 und 0,098 normal durch eine kleine Extrapolation; die beiden anderen Zahlen sind aus den Beobachtungen einfach durch Vergrösserung um denselben Bruchtheil erhalten und demgemäss unsicherer.

trationen $c', c'' \dots \bar{c}', \bar{c}'' \dots$ der einzelnen Ionen die entsprechenden Werthe durch Integration der Differentialgleichungen (5) und (6), die sich genau ebenso behandeln lassen, wie die für U und V . Dadurch ist dann der Zustand der Grenzschrift beim Beginn der Diffusion vollständig bekannt.

Die Untersuchung des allgemeinen Falles, dass unter den Ionen auch zweiwerthige vorkommen, ist aus rein mathematischen Gründen erheblich schwieriger, weshalb ich diesen Fall von vorneherein ausgeschlossen habe. Leicht wird die Behandlung wieder, wenn sämtliche Ionen zweiwerthig sind, oder wenn überhaupt sämtliche Ionen n -werthig sind. Dann hat man nur statt der Constanten ε zu setzen: $n\varepsilon$, und die Potentialdifferenz wird:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{n\varepsilon} \log \xi,$$

also n mal kleiner, als wenn die Ionen alle einwerthig wären.

Die in meiner vorigen Abhandlung ¹⁾ gezogenen Schlüsse gestatten sogleich auch das Auftreten der freien Electricität, sowie die Wärmewirkungen innerhalb der Grenzschrift der Rechnung zu unterziehen. Doch bieten diese Untersuchungen hier deshalb weniger Interesse, weil sie sich nicht zugleich auch experimentell mit Sicherheit behandeln lassen, weshalb ich auf näheres Eingehen verzichte. Durch die Formel für die Potentialdifferenz ist aber offenbar ein neuer Angriffspunkt dargeboten, um eine entscheidende Probe auf die Zulässigkeit der ganzen Theorie zu machen. Sollte dieselbe sich bewähren, so wäre damit zugleich die fundamentale Frage nach der Potentialdifferenz zweier heterogener Stoffe für einen speciellen Fall gelöst.

Berlin, Mai 1890.

1) M. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890.