**5. Über die elektrischen Erscheinungen
der Grenzflächen von wässerigen Lösungen und
Isolatoren;
von G. Borelius.**

1. Die Erscheinungen und die Methoden zu deren Untersuchung.

Die Erscheinungen, elektrische und andere, die an Grenzflächen von wässerigen, elektrolytischen Lösungen und verschiedenen Stoffen auftreten, werden im allgemeinen auf einen oder mehrere der drei folgenden Vorgänge zurückgeführt.

1. Der Stoff kann als Moleküle oder Ionen in die Lösung gehen.

2. Der Stoff kann selbst ein Lösungsmittel sein, so daß sich die gelösten Elektrolyte oder ihre Ionen zwischen dem Wasser und dem Stoff verteilen.

3. Die gelösten Elektrolyte oder ihre Ionen können an der Grenzfläche adsorbiert werden.

Im folgenden werden besonders solche Fälle behandelt, wo wir es mit wässerigen Lösungen in Berührung mit möglichst unangreifbaren und gut isolierenden festen oder flüssigen Stoffen zu tun haben, und wo also vorzugsweise die dritte Möglichkeit zu erwarten ist. Damit wollen wir aber in der strittigen Frage, inwieweit die Grenzerscheinungen im genannten Falle auf eine bloße Adsorption zurückzuführen sind, von vornherein gar nichts gesagt haben.

Zu einer Erkenntnis der Struktur der Grenzschichten gelangen wir wohl am besten in der Weise, daß die verschiedenen Erscheinungen der Grenzflächen in ihrer Abhängigkeit von Art und Konzentration der Elektrolyte an demselben Materiale studiert werden. Die wichtigsten Untersuchungsmethoden der Erscheinungen sind dabei die folgenden:

Direkte Messung der Grenzpotentiale durch die schlechten Leiter hindurch.

Messungen der elektrokinetischen oder elektrosmotischen Effekte.

Messung der Elektrisierung nach Berührung.

Fällung suspendierter Teilchen durch Elektrolyte.

Messungen an Grenzflächenspannungen.

Absorptionsmessungen.

Alle diese Methoden sind zwar öfter angewendet worden; gut vergleichbare Resultate, am selben Material erhalten, liegen aber bis in die letzte Zeit kaum mehr als bei den elektro-osmotischen Effekten vor. Es hatte bei diesen das Interesse darin gegipfelt, die Helmholtzsche Theorie zu prüfen, nachdem alle diese Effekte auf denselben Potentialsprung zwischen bewegten und der Grenzfläche anhaftenden Schichten der Lösungen zurückzuführen sind. Vom Gesichtspunkte einer Erforschung der Struktur der Grenzschichten aus ergeben somit alle diese Erscheinungen immer dasselbe, nämlich die Erkenntnis des genannten Potentialsprungs. In den letzten Jahren sind aber eine Reihe von Untersuchungen über Lösungen in Berührung mit Isolatoren nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden, und es liegen heute recht umfassende und allseitige Messungen an Glas und Quarz sowie auch an Paraffin vor.

Schwierigkeiten bei der Deutung der an Glas und Quarz erhaltenen Meßresultate.

Das Meßmaterial ist für Glas und Quarz ganz besonders reichhaltig. Trotzdem ist es aber für unseren Zweck nicht recht brauchbar, da diese Substanzen in bezug auf die Grenzpotentiale nicht als typische Isolatoren gelten können.

Es braucht nur an die direkten Potentialmessungen von Haber und Klemensiewicz¹⁾ erinnert zu werden, nach denen sich die untersuchten Thüringer Gläser gegenüber Säuren und Basen ebenso verhalten wie eine Wasserstoff- oder OH-Elektrode konstanter Konzentration. Ähnliche Messungen sind später auch vom Verfasser ausgeführt worden, und zwar konnte ich durch geeignete Wahl der Konzentrationen der untersuchten Lösungen konstatieren, daß bei HCl-Lösungen und einem gewöhnlichen (vermutlich Thüringer) Glas die Forderungen der Haberschen Theorie streng quantitativ erfüllt waren. Bei KOH-Lösungen zeigte sich eine bestimmte, wenn auch nicht sehr große Abweichung von der Theorie, die wahrscheinlich solchen (Adsorptions-) Erscheinungen zuzuschreiben

1) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chem. 67. p. 385. 1909.

ist, die auch bei den neutralen Salzen die Grenzpotentiale mit der Konzentration variieren lassen.

Die Einwirkung der neutralen Salze ist durch direkte Potentialmessungen noch sehr wenig untersucht worden. Daß eine Einwirkung überhaupt existiert, geht jedoch indirekt aus mehreren früheren Messungen des Verfassers hervor, und ich habe es auch kürzlich durch einen direkten Versuch konstatiert. Es zeigte sich nämlich, daß Wiener Normal-Gerätglas gegenüber eine normale CuSO_4 -Lösung um 94 Millivolt mehr in positiver Richtung aufgeladen wurde als gegenüber einer 0,01 normalen.

Der Verfasser hat auch an klarem Quarz qualitative Übereinstimmung mit der Elektrodenwirkungstheorie gefunden. Die Änderungen des Grenzpotentials des Verfassers durch Säuren und Basen gehen in der geforderten Richtung; sie sind jedoch kleiner, als es die Theorie voraussetzt.

Weitere Messungen über das Verhalten verschiedener Gläser, besonders auch gegenüber neutralen Salzen, erscheinen sehr wünschenswert mit Rücksicht auf das große Vergleichungsmaterial, das wir schon durch die mannigfaltigen elektroosmotischen Messungen haben, und es ist daher eine solche Untersuchung nach der Methode des Verfassers am hiesigen Institut schon unternommen worden.

Da wir hier über diesen Punkt nicht so ausführlich handeln wollen, genügt es, für eine Übersicht der vorliegenden elektroosmotischen Messungen auf die gute Zusammenstellung von M. v. Smoluchowski¹⁾ in Graetz' Handbuch zu verweisen.

Vergleichen wir dann die Resultate der elektroosmotischen Messungen an Glas sowohl untereinander wie mit den E.M.K. der Grenzflächen, so treten aber große Schwierigkeiten zutage, und es ist auch nicht schwer, direkte Widersprüche nachzuweisen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, wollen wir allgemein deren mögliche Ursachen etwas erörtern.

Zunächst haben wir die besonders von Freundlich²⁾ hervorgehobene, für alle Grenzflächen geltende Tatsache, daß die elektroosmotisch wirksame Potentialdifferenz nur einen Teil des ganzen Grenzpotentials bilden kann, und zwar den Potentialsprung zwischen bewegten und an der Grenzfläche

1) L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. Bd. II. p. 366 u. f. 1914.

2) H. Freundlich, Kapillarchemie p. 243 u. f. 1909.

haftenden Schichten der Lösung. Dazu kommen aber spezielle, durch die Eigenschaften der Gläser hervorgerufene Schwierigkeiten, die wir voraussichtlich an anderem, geeigneteren Versuchsmaterial werden vermeiden können.

Unter diesen Schwierigkeiten haben wir erstens die schon besprochene Elektrodenwirkung, die sich ohne jeden Zweifel auch in mehreren elektroosmotischen Messungen zeigt, z. B. in den oft wahrgenommenen Sonderstellungen der Basen, die eben in der Richtung einer Elektrodenwirkung auftreten.

Die Elektrodenwirkung verursacht auch bei Messungen an Neutralsalzen eine große Abhängigkeit vom Reinheitsgrade des verwendeten Wassers, und dazu muß vielleicht auf die Hydrolyse ganz besondere Rücksicht genommen werden, was bis heute oft nicht geschehen ist. Weiter ist das Glas kein gut definierbares Material. Im Gegenteil ist es sehr wahrscheinlich, daß verschiedene Gläser infolge ihrer verschiedenen Löslichkeiten recht verschieden auftreten können.

Ich glaube, daß diese mannigfaltigen Erscheinungen und Möglichkeiten am besten durch direkte Messungen der Grenzpotentiale auseinandergesetzt werden. Bis ausreichende Messungen dieser Art vorliegen, lassen wir lieber die Potentiale an Glas und Quarz dahingestellt und wenden unsere weitere Untersuchung ausschließlich den Erscheinungen am Paraffin zu, wo die Aussichten zurzeit viel günstiger liegen.

Paraffin als Untersuchungsmaterial.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Paraffins machen es schon von vornherein wahrscheinlich, daß man hier hoffen kann, typische Gesetzmäßigkeiten zu entdecken. Das Paraffin ist ein außerordentlich guter Isolator und dazu durch die Lösungen chemisch sehr wenig angreifbar. Weiter gibt es in der Reihe des Paraffins mehrere nahe verwandte Homologen mit verschiedenen Schmelzpunkten, so daß es möglich wird, voraussichtlich vergleichbare Resultate zu bekommen, sowohl Messungen an festem Paraffin vorzunehmen, wie auch solche Untersuchungen auszuführen wie z. B. über die Grenzflächenspannungen, bei denen nur eine flüssige Substanz verwendet werden kann. Die Grenzflächen von Paraffin bzw. Paraffinöl und Lösungen sind auch in den letzten Zeiten in verschiedener Weise untersucht worden. Wir wollen daher

die an den Grenzflächen von Paraffin und wässerigen Lösungen auftretenden Erscheinungen einer näheren vergleichenden Erörterung unterwerfen und stellen zu diesem Zweck zunächst die Untersuchungen zusammen, auf die im folgenden eingegangen werden wird.

Der Verfasser hat direkte Potentialbestimmungen oder Messungen der E.M.K. der Grenzflächen von festem Paraffin und wässerigen Lösungen ausgeführt. Die ersten Messungen darüber sind früher in dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlicht worden. Weitere Resultate finden sich in einer akademischen Abhandlung²⁾ in schwedischer Sprache. Diese Messungen werden im folgenden mit mehreren neuen zusammengestellt und aus dem gesammelten Material empirische Gesetzmäßigkeiten abgeleitet.

Kataphoretische Untersuchungen an Paraffinöltröpfchen in Lösungen sind ausgeführt von P. Ellis³⁾ und nach Ellis' Methode auch von F. Powis.⁴⁾

Untersuchungen über die Elektrisierung von Paraffin (sowie anderen Isolatoren) nach Berührung mit wässerigen Lösungen sind zuerst von Christiansen⁵⁾ unternommen worden und zwar nach zwei verschiedenen Methoden. Später haben Coehn und Franken⁶⁾ mit verfeinerten Apparaten dieselbe Elektrisierung untersucht.

Da es sehr wünschenswert erscheint, unsere durch Messungen elektrischer Art erhaltenen Kenntnisse dieser Grenzflächen auch durch andere Untersuchungen zu ergänzen, hat Hr. A. E. Lind auf Veranlassung des Verfassers eine Untersuchung über die Grenzflächenspannungen von Paraffinöl mit wässerigen Lösungen unternommen. Die Untersuchung ist aber nicht abgeschlossen.

Die Grenzpotentialmessungen des Verfassers.

Der Verfasser hat die bei direkten Potentialmessungen hervortretenden Grenzpotentiale an den Grenzflächen von Paraffin mit einer großen Zahl wässriger Lösungen untersucht.

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 45. p. 929. 1914.

2) G. Borelius, Undersökning av Gränspotentialer. Lund 1915.

3) P. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. 78. p. 321. 1911.

4) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89. p. 91. 1914.

5) C. Christiansen, Overs. Dansk. Vid. Selsk. Forh. p. 581. 1909; p. 238. 1911; Ann. d. Phys. 40. p. 107. 1913.

6) A. Coehn u. J. Franken, Ann. d. Phys. 48. p. 1005. 1915.

Die Schwierigkeiten, die durch die große Isolationsfähigkeit des Paraffins bedingt werden, sind dabei durch eine besondere Meßmethode überwunden worden. Für alles Methodische wird auf die schon erwähnten Schriften verwiesen; im folgenden werden nur die Resultate zusammengestellt, von denen mehrere in den früheren Veröffentlichungen noch nicht mitgeteilt sind.

Für alle untersuchten Elektrolyte kann die Abhängigkeit der Grenzpotentiale P von der Konzentration der Lösungen bei mäßigen Verdünnungen durch eine Gleichung von der Form

$$(1) \quad P = P_k + k \cdot \log x$$

gut dargestellt werden. P bedeutet hier das Potential des Paraffins minus das der Lösung. P_k und k sind Konstanten. x ist die Leitfähigkeit der Lösung, die sich mit Vorteil statt der Konzentration als unabhängige Variabel verwenden läßt; was auch durchaus verständlich ist, da hier aller Wahrscheinlichkeit nach die Ionen maßgebend sind und die Leitfähigkeit der Ionenkonzentration proportional zunimmt. Bei allen Lösungen, mit Ausnahme von denen des vierwertigen ThCl_4 , bei denen besondere Verhältnisse vorliegen, wurde das Paraffin mit steigender Konzentration positiver; das k war somit meistens positiv.

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß die gemessenen Grenzpotentiale Gleichgewichtszustände darstellen, die erst nach geraumer Zeit eintreten, und zwar ist die Zeit, die die Grenzschicht zu ihrer Ausbildung nötig hat, bei verschiedenen Elektrolyten verschieden. Im allgemeinen war eine Viertelstunde ausreichend; in einigen Fällen aber, so vor allem bei den wenig konzentrierten Lösungen gewisser Natriumsalze, war eine so große Zeit (mehrere Stunden) notwendig, daß eine Messung auf Grund der unvermeidlichen langsamen Änderungen in der Versuchsanordnung infolge Änderung der Feuchtigkeit und Temperatur des Zimmers usw. sehr unsicher oder sogar unmöglich wurde.

Die genannten Gesetzmäßigkeiten zeigen sich im allgemeinen erst von einer gewissen Minimumkonzentration an, die für die meisten Elektrolyte ungefähr bei 0,001 normal liegt.

Die Wirkungen der verschiedenen Elektrolyte werden am besten durch die k -Werte der Formel (1) charakterisiert. Die Resultate der Messungen dieser k -Werte an neunzehn Elektrolyten sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die verschiedenen Elektrolyte sind bei denselben Konzentrationen untersucht

worden, die oben in der Tabelle in Grammäquivalenten pro Liter angegeben sind. Diese Konzentrationen variieren beinahe in einer geometrischen Progression mit dem Quotient 5. Sie umfassen einen Konzentrationsbereich von ungefähr 0,0002 bis 0,5 normal. Die in der Tabelle enthaltenen k -Werte sind aus den Messungen und der Formel (1) nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Unter den Konzentrationsangaben sind die zugehörigen Differenzen zwischen den gemessenen und den nach der Formel wiederberechneten Potentialwerten angegeben. Diese Differenzen zeigen die Gültigkeit der Formel (1) und geben zugleich eine Kontrolle der numerischen Rechnungen. Sie sind ebenso wie die k -Werte in Millivolt angegeben. Die Messungen sind bei Zimmertemperatur um 18° ausgeführt.

Tabelle 1.

Konzentration	Nr.	k	$P_{\text{beobachtet}} - P_{\text{berechnet}}$						Temperatur
			0,00016	0,00088	0,00444	0,0222	0,111	0,555	
H ₂ C ₂ O ₄		45,4	[+ 12]	+1	-3	+2	-2	+1	18,3
HCl		39,6	[- 6]	0	+1	-4	+3	0	18,0
HJ		36,7	[+ 10]	+2	-1	-3	+1	+1	18,0
HNO ₃		34,0	[+ 4]	+2	-2	-2	0	+1	15,5
KC ₂ H ₃ O ₂		41,8	[+ 30]	-2	+1	+1	+1	-1	18,0
KCl	1	37,8	[+ 12]	+1	-2	-2	+4	-2	20,0
	2	37,4	[+ 7]	-1	0	-1	+5	-3	18,5
KJ		23,6	[+ 12]	0	-1	0	+2	-1	17,5
KNO ₃		11,5	[- 1]	0	0	-1	-1	+1	17,3
KOH		28,3	[+ 4]	+1	-2	0	+3	-2	18,0
K ₂ SO ₄		29,9	[- 2]	-1	0	+1	+2	-2	17,7
NaC ₂ H ₃ O ₂	1	34,4	[+ 19]	[+ 7]	+2	-3	0	+1	17,0
	2	31,9	[+ 28]	[+ 7]	-1	+2	-1	0	18,5
NaCl	1	25,4	[- 1]	0	0	0	-3	+2	15,5
	2	22,6	[- 8]	-1	0	+1	+3	-3	15,0
NaJ		13,9				0	+1	0	17,8
NaNO ₃		7,3				-1	+2	-1	19,0
NaOH	1	20,6	[+ 4]	+2	-1	-3	0	+2	16,0
	2	20,4	[+ 8]	+1	0	+1	-3	+1	16,0
LiCl	1	15,1	[- 7]	-2	0	+4	+1	-2	20,0
	2	13,9	[- 3]	-1	+3	-2	-1	+1	18,0
AgNO ₃		15,5	[- 2]	0	0	0	0	0	15,3
CaCl ₂		16,2	[- 7]	+2	-1	-2	0	+2	17,0
CuSO ₄		27,9	[+ 3]	0	-1	0	+1	-1	19,5

Da die durch die Formel ausgedrückte Gesetzmäßigkeit für mehrere Elektrolyte unterhalb einer Konzentration von

ungefähr 0,001 normal nicht mehr gilt, sind die Messungen an den verdünntesten 0,00016 normalen Lösungen bei der Berechnung nicht mitgenommen worden. Dasselbe gilt bei $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ auch für die nächste 0,00088 normale Lösung. Bei NaNO_3 und NaJ sind aus oben erwähnten Gründen nur für die drei stärksten Lösungen brauchbare Resultate gewonnen worden.

Aus doppelten Messungen, die an fünf Stoffen ausgeführt sind, läßt sich ein mittlerer Fehler der k -Werte von 1,0 Millivolt berechnen. Die Vergleichbarkeit der k -Werte wird vielleicht durch die Temperaturvariationen ein wenig gestört. Eine Fehlerquelle ist bei mehreren Substanzen die erwähnte langsame Ausbildung der Grenzpotentiale. Eine zweite steckt vielleicht in der Berechnung von Flüssigkeitspotentialen. Es waren nämlich bei den Messungen die untersuchten Lösungen vermittelt einer Rohrleitung mit normaler KCl -Lösung mit einer Kalomelnormalelektrode verbunden. Die Mündung der Rohrleitung war bei den ersten Messungen mit einem losen Baumwollstopfen versehen, was vielleicht nicht ganz zweckmäßig war. Bei den späteren war sie zu einer umgebogenen Spitze ausgezogen. Die Berechnung wurde nach der Formel von Henderson¹⁾ ausgeführt. Eine unzulässige Approximation machte die früher veröffentlichten k -Werte im allgemeinen um 0,4 Millivolt zu hoch. Dieser Fehler sowie eine fehlerhafte Berechnung bei NaOH sind jetzt berichtigt worden.

Die berechneten Werte der Konstanten P_k in der Formel (1) sind infolge zeitlicher Variationen in der Versuchsanordnung nicht gut vergleichbar und daher von keinem Interesse. Statt dieser habe ich 0,02-normale Lösungen einiger Kaliumsalze und Chloride gegenüber einer gleichkonzentrierten KCl -Lösung gemessen. Die Resultate sind in Tab. 2 mitgeteilt. Das Potential des Paraffins gegenüber der 0,02-normalen KCl -Lösung ist dabei zu +100 Millivolt angesetzt. Dies ist natürlich ganz willkürlich, da die Methode nur relative Messungen zuläßt. Mit dem gewählten Absolutwert kommen die untersten Potentialwerte, die bei reinem Wasser gewonnen sind, ungefähr bei Null zu liegen. Diese Wasserwerte sind jedoch aus mehreren Gründen äußerst schwankend.

1) P. Henderson, Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, p. 325. 1908.

Tabelle 2.

	<i>P</i>		<i>P</i>
0,02 n. HCl	+ 119	0,02 n. $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	+ 103
„ KCl	100	„ KCl	100
„ NaCl	93	„ KJ	97
„ LiCl	88	„ KNO_3	97

In Tab. 3 habe ich in ähnlicher Weise vergleichbare Potentialwerte von verschiedenen konzentrierten Lösungen der Chloride von K, Ca, Al und Th zusammengestellt. Die Resultate werden später weiter erörtert und sind in der Figur verzeichnet. Für KCl und CaCl_2 sind die Flüssigkeitspotentiale berechnet und abgezogen. Für AlCl_3 und ThCl_4 ist dies infolge Mangels an Leitfähigkeitsbestimmungen nicht möglich. Derselbe Mangel erschwert bei diesen Stoffen eine Berechnung der *k*-Werte, die daher nicht ausgeführt worden ist.

Tabelle 3.

Konz.	KCl	CaCl_2	AlCl_3	ThCl_4
0,00016	+ 36	+ 46		+ 128
0,00088	53	63	+ 74	90
0,00444	76	78	89	88
0,0222	102	90	96	86
0,111	133	98	107	79
0,555	152	107	115	76

Gesetzmäßigkeiten in der Einwirkung von einwertigen Elektrolyten auf die Grenzpotentialen bei Paraffin.

Die Tab. 1 enthält unter anderem Messungen an sämtlichen Verbindungen der Kationen $\overset{+}{\text{H}}$, $\overset{+}{\text{K}}$ und $\overset{+}{\text{Na}}$ mit den Anionen $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Cl , OH , J und NO_3 . Bei der Wahl eben dieser Stoffe ist besonders für eine möglichst große Variation der Wanderungsgeschwindigkeiten gesorgt. Auch variieren diese bei den Kationen von 315—43, bei den Anionen von 174—35.

An diesem Material wollen wir die Abhängigkeit der Konstante *k* der empirischen Gleichung (1)

$$(1) \quad P = P_k + k \log x$$

von der Art der Elektrolyte näher untersuchen.

Bemerkenswert ist dabei zunächst, daß die Säuren und Basen gar keine Sonderstellung einnehmen wie bei den meisten Untersuchungen an anderen Isolatoren.

Entschiedene Gesetzmäßigkeiten in den k -Werten sind leicht nachzuweisen. Werden sie den Ionen der Elektrolyte in der Weise zugeordnet, wie in der Tab. 4 geschehen ist, so nehmen sie ausnahmslos von links nach rechts, von oben nach unten ab.

Tabelle 4.

	H	K	Na
$C_2H_3O_2$	45,4	41,8	33,2
Cl	39,6	37,6	24,0
OH		28,3	20,5
J	36,7	23,6	13,9
NO_3	34,0	11,5	7,3

Dieses Verhalten läßt vermuten, daß jede Ionenart immer in einer bestimmten Weise wirkt. Die k -Werte können jedoch nicht direkt additiv berechnet werden; es ist z. B.:

$$k_{HC_2H_3O_2} - k_{HNO_3} = 11,4 \text{ Millivolt,}$$

dagegen:

$$k_{NaC_2H_3O_2} - k_{NaNO_3} = 25,9 \text{ Millivolt.}$$

Eine empirische Formel von sehr einfacher Form, die die Meßresultate leidlich gut wiedergibt, ist:

$$(2) \quad k = \frac{U - V}{U + V} 57,7 \text{ Millivolt,}$$

wo U den Kationen, V den Anionen charakteristische Konstanten sind. 57,7 ist der Wert des Nernstschen Konstantes bei 18° . Aus den vierzehn k -Werten sind die acht Konstanten der Tab. 5 berechnet. Die Zahlen enthalten einen willkür-

Tabelle 5.

Kation	U	Anion	V
H	944	$C_2H_3O_2$	98
K	564	Cl	148
Na	369	OH	180
Li	247	J	219
Ag	517	NO_3	298

lichen Faktor. Die Berechnungen sind nicht ganz streng durchgeführt. Die Resultate sind durch wiederholte Approximationen gewonnen. In der Tabelle sind noch die entsprechenden U - und V -Werte für Li und Ag eingeführt.

Die Differenzen der beobachteten und nach der Formel (2) wiederberechneten k -Werte sind in Tab. 6 enthalten. Der mittlere Fehler ist 2,6 Millivolt. Es kann aber nicht gezeugnet werden, daß die Abweichungen in einigen Fällen unwahrscheinlich groß sind, und daß sie dazu nicht ganz zufällig verteilt sind. Besonders die Nitrate passen nicht sehr gut in das Schema.

Tabelle 6.

	H	K	Na
$C_2H_3O_2$	- 1,6	+ 1,1	- 0,2
Cl	- 2,3	+ 3,9	- 0,6
OH		- 1,5	+ 0,6
J	+ 0,6	- 1,9	- 0,8
NO_3	+ 4,0	- 6,3	+ 1,2

Besser als (2) scheint eine Formel von der Form

$$(3) \quad k = A \frac{u}{u+v} - B \frac{v}{u+v}$$

die Meßresultate wiederzugeben. Hier bedeuten u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen,

$$\frac{u}{u+v} \quad \text{und} \quad \frac{v}{u+v}$$

somit deren Überföhrungszahlen. A und B sind Konstanten, die den Kationen bzw. den Anionen angehören; A und B sind für die acht Ionen $\overset{+}{H}$, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Na}$ und $\overline{C_2H_3O_2}$, $\overline{Cl}$, $\overline{OH}$, $\overline{J}$, $\overline{NO_3}$ aus den Messungen an ihren vierzehn Verbindungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die A -Werte für Li und Ag sind aus den Messungen an LiCl und AgNO₃ gewonnen. Die Resultate sind in Tab. 7 in Millivolt angegeben.

Tabelle 7.

Kation	A	Anion	B
H	+ 45,3	$C_2H_3O_2$	+ 14,6
K	+ 57,2	Cl	+ 11,4
Na	+ 48,9	OH	+ 15,3
Li	+ 19,2	J	- 8,8
Ag	+ 54,0	NO_3	- 27,6

Die Differenzen der beobachteten und nach der Formel wiederberechneten Werte für k befinden sich in Tab. 8. Als mittlerer Fehler ergibt sich 2,2 Millivolt.

Tabelle 8.

	H	K	Na
$C_2H_3O_2$	+ 3,1	- 0,5	- 0,5
Cl	+ 0,1	+ 3,2	- 2,7
OH		- 0,1	- 0,2
J	+ 0,9	- 4,2	+ 3,3
NO_3	+ 0,7	+ 1,6	- 1,6

Einfluß der Wertigkeit der Kationen, Vergleich der direkt und kataphoretisch gemessenen Grenzpotentiale.

In der Tab. 3 sind Messungen an Chloriden von ein- bis vierwertigen Metallen zusammengestellt. Dieselben Resultate sind oben in der Figur wiedergegeben. Als Abszissenwert dient der Logarithmus der Konzentration, ausgedrückt in Millimol pro Liter. Als Ordinaten sind die Potentiale des Paraffins gegenüber den Lösungen eingezeichnet, wobei wie früher das Potential gegenüber 0,02-normaler KCl-Lösung gleich + 100 Millivolt gesetzt ist.

Mit Hilfe der Fig. 1 kann der Einfluß der verschiedenen Chloride in folgender Weise beschrieben werden. Das Paraffin ist gegen eine elektrolytische Lösung immer positiver als gegen reines Wasser. In kleinen Konzentrationen wirken die Salze um so mehr erhöhend auf das Potential des Paraffins, je höher die Wertigkeit des Kations ist. Bei größeren Konzentrationen werden die Konzentrationskurven zu schwach gekrümmten Linien. Die Leitfähigkeit statt der Konzentration als unabhängiger Variabel verwendet, würde gemäß der Gleichung (1) Geraden ergeben haben. Die Neigungswinkel dieser Linien gegen die Abszissenachse sind mit steigender Wertigkeit kleiner und ist bei Thorium sogar negativ. Die gegenseitigen Lagen der verschiedenen Kurven werden also bei einer mittleren Konzentration ganz umgelegt.

Diese Messungen sind nun auch besonders gut geeignet, die direkt gemessenen Potentiale mit den elektrokinetisch wirksamen zu vergleichen. Vergleichsmaterial finden wir in einer Untersuchung über die Kataphorese von Paraffinölkügelchen

die von F. Powis¹⁾ nach einer Methode von Ellis ausgeführt ist. Powis hat Lösungen der Chloride von Kalium, Barium, Aluminium und Thorium verwendet. Seine Resultate sind

Potentiale von Paraffin und Paraffinöl in Berührung mit wässrigen Lösungen.

Fig. 1.

$\log c \cdot 10^6$

oben in der Figur eingezeichnet, und zwar mit den schon besprochenen Abzissenwerten. Als Ordinate dient der kataphoretische Potentialsprung, in Millivolt angegeben. Der Ordinatenwert wird größer, wenn das Paraffin positiver aufgeladen

1) F. Powis, l. c.

wird. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den direkt gemessenen Potentialen kann hier die absolute Größe angegeben werden. Bei starker Verdünnung besteht eine unverkennbare Übereinstimmung in den gegenseitigen Lagen der verschiedenen Konzentrationskurven für die direkt und kataphoretisch gemessenen Grenzpotentiale. Übrigens zeigen sich auch bei den kataphoretischen Kurven in dieser Darstellung die nahezu geraden Linien; am deutlichsten ist dies bei KCl zu sehen. Bei stärkeren Konzentrationen besteht aber eine entschiedene Ungleichheit. Alle die kataphoretischen Kurven nähern sich hier der Nulllinie, während die anderen geradeaus gehen.

Die berührungselektrischen Erscheinungen.

Die Elektrisierung von Isolatoren nach Berührung mit verschiedenen Elektrolyten sind zuerst ausführlich von C. Christiansen¹⁾ untersucht worden. Er hat dabei zwei verschiedene Methoden angewendet. Bei der ersten wurden die Lösungen in einem inwendig mit Paraffin, Pech, Wachs usw. überzogenen Glasrohre aufgesogen und die Ladung des Isolators, nachdem die Lösungen wieder hinausgetrieben waren, gemessen. Bei der zweiten wurden die Lösungen, durch einen Luftstrom zerstäubt, in ein Rohr gespritzt. Die Resultate der zweiten Methode sind, wie auch Smoluchowski in Graetz' Handbuch²⁾ bemerkt, etwas schwer zu deuten, da bei ihnen nicht nur die berührungselektrischen, sondern auch die wasserfallelektrischen Effekte mitwirken. Kürzlich haben A. Coehn und J. Franken³⁾ die berührungselektrische Aufladung in wässerigen Lösungen eben an Paraffin näher untersucht. Sie ließen eine mit Paraffin überzogene Platinkugel nicht nur einmal, sondern wiederholt in die Lösung eintauchen und beobachteten den sehr gut reproduzierbaren Endzustand. Sie haben auch die berührungselektrische Aufladung als Funktion der Temperatur zwischen 0° und 30° untersucht.

Die Messungen von Christiansen sowohl wie die von Coehn und Franken stehen mit den direkten Potentialmessungen des Verfassers qualitativ in bester Übereinstimmung. Coehn und Franken finden nämlich, daß Paraffin in Be-

1) l. c.

2) Bd. II, p. 428.

3) l. c.

rührung mit reinem Wasser negativ geladen wird. Beim Zusetzen eines Elektrolyts wird das Paraffin mit steigender Konzentration weniger negativ oder, bei starken Lösungen der am meisten effektiven Elektrolyte, sogar positiv umgeladen. Am kräftigsten wirken dabei die Säuren.

Es liegt vielleicht nahe, zu untersuchen, ob das Verschwinden der Aufladung beim Berühren zur Feststellung eines Nullpunktes auch für die direkt gemessenen Potentialsprünge dienen kann. Wir müssen aber darauf achten, daß der berührungselektrische effektive Potentialsprung vielleicht wie der elektroosmotische nur ein Teil des ganzen Grenzpotentials ist. Es ist daher kaum möglich, einen zwingenden Beweis für eine solche Identität aufzufinden. Im Gegenteil scheint dies sogar unwahrscheinlich zu werden dadurch, daß die bei Paraffin berührungselektrisch inaktiven Lösungen recht verschiedene direkte Potentiale aufweisen.

Aus den Angaben von Coehn und Franken berechne ich z. B. die isoelektrische Konzentration bei 18° für HCl zu ungefähr 0,005-normal und für LiCl zu 3-normal. Bei der Berechnung habe ich eine logarithmische, isotherme Abhängigkeit von der Konzentration vorausgesetzt, die in der Tat, z. B. bei HCl, mit den Meßresultaten am besten vereinbar ist. Bei NaCl, KCl sowie bei fast allen Elektrolyten, die Säuren und Lithiumsalze ausgenommen, ist sie auch bei Sättigung noch nicht erreicht. Die Berechnung der entsprechenden direkten Grenzpotentiale P_i ergibt dann aus den Angaben der Tab. 1 und 2 (bei den Salzen durch Extrapolieren) die folgenden Werte, das Potential des Paraffins gegen 0,02-normal KCl gleich +100 gesetzt.

HCl: P_i	= + 95	Millivolt,
LiCl: P_i	= + 120	„ ,
NaCl: P_i	> + 140	„ ,
KCl: P_i	> + 175	„ .

P_i scheint also mit dem Gewicht des Kations zu steigen.

Es kann aber vielleicht zu den berührungs-elektrischen Messungen eine Bemerkung gemacht werden, die schon von vornherein einen Vergleich mit den direkten Messungen unsicher macht. Die Aufladung geschieht beim Trennen des Paraffins und der Lösung. Bei dem Trennungsrand ist

dann aber immer Luft zugegen, und da das Paraffin nicht angefeuchtet wird, dringt die Luft als eine erst sehr dünne (dann immer dickere) Schicht zwischen Paraffin und Lösung hinein. Wenn auch über die Einwirkung dieser Luftschicht gar nichts mit Sicherheit ausgesagt werden kann, so muß doch darauf aufmerksam gemacht werden, daß an freien Oberflächen die Säuren oder überhaupt Elektrolyte mit leichten Kationen anders wirken als die übrigen.

Natur der Grenzpotentiale, Dimensionen der Grenzschicht.

Für das Zustandekommen der Doppelschichten, die wir nach Helmholtz an den Grenzflächen haben, können zwei verschiedene Grundursachen angegeben werden. Erstens kann nach Coehn¹⁾ Verschiedenheit in der Dielektrizitätskonstante allein eine Grenzpotentialdifferenz hervorrufen. Zweitens können sie durch die chemischen oder osmotischen Wirkungen der Ionen hervorgebracht werden. Daß die osmotischen Wirkungen für die Grenzpotentiale eine große Rolle spielen, ist nicht zu bezweifeln. Dagegen sind wohl gegen die Coehnsche Theorie mehrmals Einwände erhoben worden, ohne daß es jedoch möglich gewesen wäre, sie aufzugeben oder sie durch irgendeine andere zu ersetzen, die uns dieselben Dienste leisten könnte. Die Coehnsche empirische Regel sagt uns, daß bei der Berührung zweier Dielektrika verschiedener Dielektrizitätskonstanten dasjenige positiv geladen wird, welches die kleinste Dielektrizitätskonstante besitzt, und zwar ist die Aufladung der Differenz der Konstanten einigermaßen proportional. Der Sinn der Aufladung des Paraffins in Berührung mit reinem Wasser ist in voller Übereinstimmung mit Coehns Regel. Das Paraffin, das von den beiden die kleinste Dielektrizitätskonstante besitzt, wird nämlich, wie aus den elektroosmotischen und berührungselektrischen Messungen hervorgeht, negativ.

Wir nehmen also an, daß das Grenzpotential an der Grenzfläche reines Wasser—Paraffin zu einem großen Teile schon dem Wasser als Dielektrikum zuzuschreiben ist. Zu den rein dielektrischen Wirkungen des Wassers dürften wir jedoch auch mit einem Einfluß der Verteilung der $\overset{+}{\text{H}}$ und $\overline{\text{OH}}$ -Ionen zu

1) A. Coehn, Wied. Ann. 64. p. 217. 1898.

rechnen haben. Es sei übrigens erwähnt, daß Lenard¹⁾ einen Versuch gemacht hat, die Entstehung der Coehnschen Doppelschicht dadurch zu erklären, daß die elektrischen Bestandteile der Moleküle, unter Einwirkung der Molekularkräfte der Grenzschicht, gegenseitig verschoben werden.

Wird ein Elektrolyt dem Wasser zugesetzt, so werden seine Ionen, unter dem Einfluß des Grenzpotentials, verschieden verteilt, und zwar werden die positiven zu der negativ geladenen Grenzfläche getrieben, die negativen davon abgestoßen. Das Paraffin wird daher in Berührung mit verdünnten Lösungen mehr positiv sein als reinem Wasser gegenüber, was mit den Messungen in bester Übereinstimmung steht. Weiter ist auch erklärlich, daß für die Änderungen des Grenzpotentials bei kleinen Konzentrationen die positiven Ionen die größte Rolle spielen, und daß unter diesen die mehrwertigen sich am effektivsten gezeigt haben.

Bei den größeren Konzentrationen von etwa einem Millimol an ändern die Grenzpotentiale ihren Charakter. Es treten die vom Verfasser näher untersuchten Gesetzmäßigkeiten auf, die lebhaft an Nernstsche Diffusionspotentiale erinnern, die als Elektroden- und Flüssigkeitspotentiale öfters untersucht worden sind. Es liegt nahe, zu vermuten, daß der Eintritt dieser Gesetzmäßigkeiten durch eine Art von Sättigung der Grenzfläche bewirkt wird, so daß die äußerste Grenzschicht bei größeren Konzentrationen entweder von konstanter Konzentration wird oder, was wohl wahrscheinlicher ist, unter Einwirkung der elektrischen Kräfte, der Molekularkräfte, der Dissoziationsprozesse und Wärmebewegungen streng gesetzmäßigen Konzentrationsänderungen mit den Änderungen der Konzentration der Lösung unterliegt. Die Potentiale, deren Änderungen beobachtet werden, würden dann die Diffusionspotentiale zwischen der äußersten Schicht und dem Inneren der Lösung sein. In der Tat weisen mehrere Tatsachen, so z. B. die Brauchbarkeit der gewöhnlichen Wanderungsgeschwindigkeiten u und v und die Nernstsche Konstante in den empirischen Gesetzen (2 und 3) darauf hin, daß die Gesetzmäßigkeiten sich auf eine relativ normale Schicht der Lösung beziehen.

Wir nehmen also an, daß die bei größeren Konzentrationen beobachteten Variationen der Grenzpotentiale in der einen oder

1) P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1914.

anderen Weise abgeänderten Diffusionspotentialen zuzuschreiben sind.

Im nächsten Abschnitt werden wir die Brauchbarkeit dieser Annahme zur Erklärung der empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten nachweisen. Zuerst wollen wir uns aber durch eine Überschlagsrechnung über die mögliche Ladungsdichte der Doppelschicht orientieren.

Unserem Ansatz gemäß hat zum mindesten der nach dem Innern der Lösung liegende Teil der Doppelschicht seine Ladung auf Grund eines Überschusses an Ionen des einen Zeichens. Wir denken uns eine x -Achse normal auf der Grenzfläche und wählen die Richtung in die Lösung hinein als positiv. Den Nullwert von x wählen wir an der neutralen Ebene zwischen den verschiedenen geladenen Schichten. Das Potential an dieser Ebene nennen wir P_0 . Die Ladung der Lösung, d. h. die Ladung der überschüssigen Ionen des einen Zeichens, denken wir uns der Einfachheit halber gleichmäßig mit der Dichte ϱ bis zu einer Tiefe d cm von der genannten Ebene aus verteilt oder von $x = 0$ bis $x = d$. Die Dielektrizitätskonstante setzen wir gleich der des Wassers oder ungefähr 80. Für das Potential P in einer Tiefe x gilt dann die Gleichung von Poisson:

$$\frac{d^2 P}{dx^2} = \frac{4\pi}{80} \cdot \varrho.$$

Unter Berücksichtigung davon, daß für

$$x = 0; \quad P = P_0$$

ist und für

$$x > d; \quad \frac{dP}{dx} = 0$$

ergibt die Integration für das Potential im Innern der Lösung:

$$P_\infty = P_0 + \frac{2\pi\varrho}{80} \cdot d^2.$$

Aus den Variationen der beobachteten Grenzpotentiale geht hervor, daß $P_\infty - P_0$ von der Größenordnung 0,1 Volt, d. h.

$$P_\infty - P_0 = \frac{0.1}{300} \text{ elektrostat. Einh. ist.}$$

Setzen wir die Äquivalentkonzentration der überschüssigen Ionen des einen Zeichens zu ε , so wird die Ladungsdichte

$$\varrho = \varepsilon \cdot 290 \cdot 10^{12} \text{ elektrostat. Einh.,}$$

und wir erhalten die Relation:

$$\frac{0,1}{300} = \frac{2\pi}{80} \cdot 290 \cdot 10^{12} \cdot \varepsilon d^2$$

oder

$$(4) \quad \varepsilon d^2 = 10^{-17}.$$

Nun ist die Größenordnung der Molekülabstände in Wasser 10^{-8} cm. Damit ein Diffusionspotentialsprung möglich wird, muß d diese Länge beträchtlich überschreiten. Für $d = 10 \cdot 10^{-8}$ wir $\varepsilon = 10^{-3}$; $d = 1000 \cdot 10^{-8}$ gibt $\varepsilon = 10^{-7}$, die Ionenkonzentration des besten Wassers. Die Ladungsdichte der Grenzschicht muß also viel kleiner sein als die Ionenkonzentrationen der verwendeten Lösungen.

Hier wollen wir auch eine Besprechung der Ursachen der Verschiedenheit der direkt und der kataphoretisch gemessenen Grenzpotentiale (Fig. 1) bei den größeren Konzentrationen anknüpfen. Bei ganz kleinen Konzentrationen und bei kleiner Ladungsdichte ε muß der Diffusionspotentialsprung weit in die Lösung hineinragen. Wenn aber die Konzentration wächst, so wächst auch die Polarisierbarkeit und die mögliche Ladungsdichte ε , und die Doppelschicht rückt gemäß (4) immer näher an die Wand heran. Die elektroosmotischen Effekte beziehen sich aber auf den Potentialsprung zwischen der bewegten und der an der Wand haftenden Lösung, und wir sind dann stark in Versuchung, die Tiefe des Potentialsprunges mit ihrer elektroosmotischen Aktivität zu identifizieren. Bei größeren Konzentrationen kommen die Potentialsprünge fast völlig in die innerste, an der Wand haftende Schicht zu liegen, und der elektroosmotische effektive Potentialsprung geht, wie die Messungen auch bestätigen, nach Null.

Die Deutung der empirischen Gesetzmäßigkeiten bei den größeren Konzentrationen.

Wir haben schon gesehen, daß sich, nach den Messungen des Verfassers an Lösungen mittlerer Konzentration, die Grenzpotentiale des Paraffins gegenüber verschiedenen Lösungen einwertiger Salze durch zwei empirische Formeln darstellen lassen. Die erste lautete (1 und 2):

$$(5) \quad P = P_k + \frac{U - V}{U + V} 57,7 \log c \text{ Millivolt,}$$

wo P_k eine unbestimmte Konstante und c die Ionenkonzentration ist. U und V sind Konstanten, die für die Kationen bzw. Anionen in allen untersuchten Verbindungen gelten. 57,7 Millivolt ist bei 18° der Wert

$$\frac{RT}{F} \frac{1}{\log e}$$

(R Gaskonstante, T absolute Temperatur, F Äquivalentladung).

Die zweite, und zwar die mit den Meßresultaten am besten übereinstimmende Formel war (1 und 3):

$$(6) \quad P = P_k + \left[A \frac{u}{u+v} - B \frac{v}{u+v} \right] \log c \text{ Millivolt.}$$

P_k und c haben hier dieselbe Bedeutung wie in (5). A und B sind für die Kat- und Anionen in allen Verbindungen charakteristische Konstanten. u und v sind die gewöhnlichen Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\frac{u}{u+v} \quad \text{und} \quad \frac{v}{u+v},$$

somit die Überführungszahlen, deren Verwendbarkeit in der Formel besonders zu bemerken ist.

Die Gleichungen zeigen beim ersten Anblick eine gewisse Ähnlichkeit mit den Gleichungen der Flüssigkeitspotentiale und Elektrodenpotentiale. Besonders ist die logarithmische Abhängigkeit von der Konzentration allen gemeinsam. Wir wollen daher untersuchen, inwieweit die Grundgleichungen aller Diffusionspotentiale, die Nernstschen Differentialgleichungen, auch hier von Nutzen sein können. Sie geben, wie bekannt, für die Variationen des Potentials P und für die Konzentrationen p und n der Kat- und Anionen in einer Richtung x das Kriterium der Abwesenheit eines Stromes in dieser Richtung:

$$(7) \quad \frac{dP}{dx} (up - vn) + \frac{RT}{F} \left(u \frac{dp}{dx} + v \frac{dn}{dx} \right) = 0.$$

Die Nernstsche Differentialgleichung nimmt Rücksicht auf die Kräfte des auf die Ionen wirkenden Feldes und auf die Wärmebewegung. Es können aber noch andere für die Kapillarschicht eigentümliche Einwirkungen auf die Ionen hinzukommen und die Grenzpotentiale beeinflussen, und zwar entweder so, daß sie eine Abänderung der Differentialgleichungen notwendig machen, oder auch so, daß sie bei größerer Konzentration hauptsächlich auf die Grenzbedingungen einwirken,

indem sie nur die Ionenkonzentrationen an der allerinnersten Grenzschicht bestimmen, während für die außerhalb dieser Schicht liegenden Potentialsprünge die Nernstschen Gleichungen wenig verändert gelten.

Ich werde drei verschiedene Möglichkeiten zur Deutung der empirischen Formeln erörtern:

1. Die Gleichung (5) hat eine große formale Ähnlichkeit mit der Gleichung für die Flüssigkeitspotentiale zwischen einer Lösung von konstanter Konzentration und verschiedenen konzentrierten Lösungen derselben einwertigen Elektrolyte. Es sind nur in dieser Gleichung die Ionengeschwindigkeiten durch die Konstanten U und V der Tab. 5 zu ersetzen.

Es folgt daher Gleichung (5) durch Integration der Nernstschen Differentialgleichung (7) unter den folgenden Voraussetzungen.

Der Überschuß an Ionen des einen Zeichens ist klein gegenüber der ganzen Ionenzahl, d. h. es ist wie bei den Flüssigkeitspotentialen approximativ $p = n$ zu setzen.

Die Ionenkonzentration der äußersten Grenzschicht wird von einer gewissen, recht kleinen Konzentration der Lösung an konstant. Die Wanderungsgeschwindigkeiten sind in der Grenzschicht verändert, so daß sie sich wie die Konstante U und V (von einem unbestimmten Faktor abgesehen) verhalten.

Um zu untersuchen, ob die angenommenen Änderungen der Wanderungsgeschwindigkeiten, die z. B. durch Änderungen des Laplaceschen Binnendruckes verursacht sein könnten, mit anderen Eigenschaften der Ionen zusammenhängen, habe ich in Tab. 9 die Quotienten U/u und V/v berechnet. Die Zahlen der Tabelle enthalten selbstverständlich einen unbestimmten Faktor.

Tabelle 9.

Kation	U/u	Anion	V/v
H	3,0	OH	1,0
Li	7,4	Cl	2,3
Na	8,5	$C_2H_3O_2$	2,8
K	8,7	J	3,4
Ag	9,9	NO_3	4,8

Diese Zahlen zeigen eine Tendenz, mit steigendem Atomgewicht zu wachsen. Übrigens stehen sie jedoch so wie die

ganze Annahme über eine ungleichmäßige Veränderung der Ionengeschwindigkeiten in der Grenzschicht noch ziemlich isoliert da.

2. Eine zweite Möglichkeit, die durch Gleichung (5) ausgedrückte Gesetzmäßigkeit zu erklären, wird gewonnen, wenn wir die Wanderungsgeschwindigkeiten in der Grenzschicht unverändert annehmen, dagegen die auch nur approximative Gleichheit der Konzentrationen der positiven und negativen Ionen aufgeben. Setzen wir z. B. in den Nernstschen Gleichungen (7):

$$(8) \quad \frac{p}{n} = \frac{\alpha}{\beta},$$

wo α und β die Ionen in allen ihren Verbindungen charakteristischer Konstanten sind, so lassen sich diese einfach integrieren, und wir bekommen, wenn wir den Index 0 auf die Grenzfläche, den Index ∞ auf das Innere der Lösung beziehen:

$$P_0 - P_\infty = \frac{RT}{F} \frac{1}{\log e} \cdot \frac{\alpha u - \beta v}{\alpha u + \beta v} \log \frac{n_\infty}{n_0}.$$

Nehmen wir auch hier die innerste Schicht als unveränderlich an, d. h. daß p_0 und n_0 konstant sind, so erhalten wir, da

$n_\infty = c$ (die Ionenkonzentration der Lösung),

$$\frac{RT}{F} \frac{1}{\log e} = 57,7 \text{ Millivolt (bei } 18^\circ)$$

die Gleichung:

$$P_0 - P_\infty = \text{Konst.} + \frac{\alpha u - \beta v}{\alpha u + \beta v} \cdot 57,7 \log c,$$

die mit (5) übereinstimmt, falls:

$$(9) \quad \frac{U}{V} = \frac{\alpha u}{\beta v}.$$

In dieser Darstellung liegt freilich ein grober Widerspruch; denn es ist natürlich in der Lösung

$$p_\infty = u_\infty = c,$$

und es kann daher hier nicht der Ansatz (8) gelten.

Vielleicht könnten wir aber α und β als mittlere Werte für die Schicht annehmen, wo die elektrische Kraft am größten ist, eine Vereinfachung, die natürlich, um eine bessere Stütze zu bekommen, eine ausführliche mathematische Begründung nötig hätte.

Wir wollen aber nicht versuchen, den gemachten Ansatz näher zu begründen, da ihm schon ganz bestimmte Schwierigkeiten entgegenstehen. Die Werte α und β müßten nach (9) denen der Tab. 9 proportional sein, und es würde aus (8) folgen, daß in der Grenzschicht die positiven Ionen zahlreicher vorkommen als die negativen, und weiter die mit größerem Atomgewichte zahlreicher als die mit kleineren. Nun hat aber Lenard¹⁾ durch Studien an freien Oberflächen nachgewiesen, wie man die auf die Ionen wirkenden kapillaren Kräfte auf deren größere Dichte (er denkt sich die Ionen nach Kohlrausch mit einer Umlagerung von Lösungsmittelmolekülen) zurückführen kann. Bei freien Oberflächen werden eben die schwereren Moleküle von der Oberflächenschicht zurückgehalten,

während die leichteren, wie z. B. $\overset{+}{\text{H}}$, weiter darin eindringen können. Es ist dann nicht leicht, zu erklären, warum bei der Grenzfläche gegen Paraffin gerade das Gegenteil gelten würde, und weiter müßte, wenn wirklich eine die schweren Ionen anziehende Kraft vorhanden wäre, wohl auch die Ionenkonzentration in der Grenzschicht vergrößert, und mit ihr, gemäß dem Ansatz (8), auch die Ladungsdichte $p - n$ sehr groß sein. Dies ist aber mit der Berechnung (4) im vorigen Abschnitt nicht vereinbar. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, könnte man sich vielleicht die Dissoziation in der Grenzschicht besonders klein denken. Damit haben wir aber schon allzu viele grundlose Annahmen.

3. Eine dritte Möglichkeit zur Erklärung der Phänomene gibt uns recht ungezwungen die empirische Gleichung (2), und diese hat mich schon bei Aufstellung dieser Gleichung geleitet. Sind nur die positiven Ionen für einen Diffusionspotentialsprung maßgebend, wie nach Nernst bei den Elektrodenpotentialen, so erhält dieser für einwertige Ionen bei 18° die Form:

$$P = \text{Konst.} + 57,7 \log \frac{p_{\infty}}{p_0},$$

wo P das Potential der in die Lösung eingeführten Substanz gegenüber der Lösung bedeutet und p_0 die Kationenkonzentration in der Grenzschicht p_{∞} im Innern der Lösung ist. Ähnlich würde bei negativen Ionen sein:

$$P = \text{Konst.} - 57,7 \log \frac{n_{\infty}}{n_0}.$$

1) P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. p. 27—29. 1914.

Haben, wie bei Paraffin, sowohl die positiven wie die negativen Ionen einen Einfluß, so läßt sich leicht zeigen, daß eine bestimmte Ionenart auf die Änderungen des Diffusionspotentialsprunges um so mehr Einfluß hat, je größer ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist, und es liegt nahe, zu vermuten, daß die Mitwirkung einer Ionenart bei der Änderung des Grenzpotentials mit der Konzentration proportional ihrer Überföhrungszahl ist. Wir erhalten auf diese Weise:

$$P = \text{Konst.} + 57,7 \frac{u}{u+v} \log \frac{p_{\infty}}{p_0} - 57,7 \frac{v}{u+v} \log \frac{n_{\infty}}{n_0} \text{ Millivolt.}$$

Hier ist

$$p_{\infty} = n_{\infty} = c,$$

und wir machen weiter den Ansatz:

$$(10) \quad \begin{cases} p_0 = \text{Konst. } c^{\mu}, \\ u_0 = \text{Konst. } c^{\nu}. \end{cases}$$

Wir bekommen dann die Gleichung:

$$P = \text{Konst.} + \left[57,7 (1 - \mu) \frac{u}{u+v} - 57,7 (1 - \nu) \frac{v}{u+v} \right] \log c \text{ Millivolt,}$$

die sich mit (6) in Übereinstimmung bringen läßt, wenn den empirischen Konstanten A und B die folgenden Bedeutungen zugeschrieben werden:

$$A = 57,7 (1 - \mu); \quad B = 57,7 (1 - \nu).$$

Aus der Tab. 7 berechnen sich dann für μ und ν die Werte der Tab. 10.

Tabelle 10.¹⁾

Kation	μ	Anion	ν
K	0,01	NO ₃	0,52
Ag	0,06	J	0,85
Na	0,15	Cl	1,20
H	0,22	C ₂ H ₃ O ₂	1,25
Li	0,67	OH	1,27

1) Da der Verfasser bei einer früheren Veröffentlichung (vgl. Anm. 2, p. 451) nur die Anionen Cl, C₂H₃O₂ und OH untersucht hatte, wurde er durch die Übereinstimmung ihrer ν -Werte veranlaßt, allzu spezielle empirische Formeln aufzustellen.

Einer strengen, auf die Nernstsche Differentialgleichung gegründeten Herleitung der Formel (6) stellen sich große Schwierigkeiten entgegen. Sie würde wahrscheinlich so viele weitere Annahmen und Approximationen notwendig machen, daß sie kaum verständlicher oder überzeugender als die obige oberflächliche Herleitung wäre.

Der Ansatz (10) ist nichts als die in mehreren Fällen festgestellte gewöhnliche Form der Adsorptionsisotherme, und schon dadurch wahrscheinlich genug. Er scheint dazu noch durch die in Abschnitt 3 erwähnten Messungen der Grenzflächen-spannungen gestützt zu werden. Eine nähere Erörterung dieses Punktes muß aber dahinstehen, bis daß diese Messungen zu Ende gebracht worden sind.

Wir haben also die Grenzpotentiale, wie sie bei größeren Konzentrationen auftreten, als Diffusionspotentiale aufgefaßt und drei verschiedene Möglichkeiten zu einer theoretischen Gründung der empirischen Formeln verfolgt. Unter diesen hat die dritte sowohl mit den zunächst behandelten Messungen als mit anderen Erfahrungen am besten übereingestimmt. Wenn auch unsere Kenntnisse vorläufig nicht ausreichen, um eine sichere Wahl zu treffen, dürfte jedenfalls die zahlenmäßige Behandlung der Meßresultate auf Grund der gemachten hypothetischen Ansätze die Entscheidung näher geführt haben.

Lund (Schweden), Phys. Inst. d. Univ., 3. April 1916.

(Eingegangen 9. April 1916.)