

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 62.

1. *Ueber Concentrations-Verschiebungen
durch Electrolyse im Inneren von Lösungen und
Lösungsgemischen; von Friedr. Kohlrausch.*

(Im Auszuge der k. Preuss. Akademie der Wissenschaften
mitgetheilt am 19. Nov. 1896.)

Eine Flüssigkeit von überall gleicher Beschaffenheit kann durch electrolytische Ionenwanderung nicht geändert werden, mag sie einen oder mehrere Electrolyte gemischt enthalten. Dies ist eine aus den Gesetzen der Ionenwanderung¹⁾ sofort einleuchtende Forderung. Wir sehen hierbei natürlich ab von Veränderungen, welche an Electroden entstehen und sich im Laufe der Zeit durch Electrolyse ausbreiten können.

Ist aber die Flüssigkeit an verschiedenen Orten ungleich beschaffen, so wird die Ionenverschiebung im allgemeinen von localen Aenderungen der Concentration begleitet. Dies gilt nicht nur für ein Lösungsgemisch, sondern auch bei einem einzelnen gelösten Electrolyt treten solche Aenderungen auf, wenn das Wanderungsverhältniss der beiden Ionen von der Concentration abhängt.

Eine erschöpfende Behandlung dieser Erscheinungen ist vorläufig aus dem Grunde unmöglich, weil man den Einfluss der Concentration der Electrolyte auf die Beweglichkeit der eigenen oder der Ionen eines anderen gleichzeitig anwesenden Electrolytes noch nicht in Gesetze gefasst, ja sogar denselben nur sehr unvollkommen erforscht hat. Einige Fälle aber lassen sich übersehen und es lässt sich eine Anzahl allgemein gültiger, zum Theil sehr einfacher Sätze aufstellen. Besonders für verdünnte Lösungen werden unter der Voraussetzung, dass jedes

1) Diese Gesetze sagen u. a. aus, dass das Wanderungsverhältniss der Ionen von der Stromdichtigkeit unabhängig ist. Der obige Satz ist hierdurch bedingt.

Ion seine eigene bestimmte electrolytische Beweglichkeit besitzt, die Erscheinungen durchsichtig. Als Näherungen werden die hier geltenden Sätze auch für stärkere Lösungen nicht ohne Werth sein.

Ausser einem theoretischen Interesse an den Fragen giebt es auch praktisch einige Gesichtspunkte, unter denen dieselben beachtenswerth erscheinen. Ruhig stehende Flüssigkeitsgemische, welche längere Zeit electrolysirt werden, kommen ja nicht selten vor, z. B. in galvanischen Elementen, Accumulatoren, in Bädern zu galvanoplastischen Zwecken; aber auch etwa im Inneren des Erdkörpers, wo gerade der Fall verdünnter Lösungen oft gegeben ist, und wo electriche Ströme bei den mineralogischen Bildungen gewiss eine grosse Rolle gespielt haben und noch spielen, muss die Ionenverschiebung in den Gemischen von Einfluss sein.

Auch die interessanten von Ol. Lodge zuerst ausgeführten und von Whetham weiter entwickelten Versuche¹⁾ einer directen Messung der electrolytischen Beweglichkeiten durch die gegenseitige Verdrängung von Lösungen und solche Erscheinungen, wie sie von G. Wiedemann, Buff, Lehmann, Warburg oder von Heydweiller und mir²⁾ studirt worden sind, gehören hierher.

Es handelt sich im Folgenden nur um Vorgänge, welche ohne Ausscheidung von Ionen stattfinden. Vorgänge an Electroden und Wirkungen, welche sich von denselben durch Wanderung in die betrachteten Theile der Flüssigkeit erstrecken, werden, wie bemerkt, im allgemeinen nicht in Betracht gezogen. Man hat sich das betrachtete Gebiet also hinreichend weit entfernt von Electroden oder die Electrolyse nicht solange fortgesetzt zu denken, dass Aenderungen um die Electroden das Gebiet erreichen.

Ferner wird von gewöhnlicher Diffusion, welche die electrolytischen Verschiebungen in Wirklichkeit begleitet und bei

1) Lodge, Report. Brit. Ass. p. 389. 1886; Whetham, Ph. Trans. 184. p. 337. 1893; 186. p. 507. 1895.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 197. 1856; 104. p. 166. 1858; H. Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 105 p. 168. 1858; Lehmann, Wied. Ann. 52. p. 455. 1894; Kohlrausch u. Heydweiller, l. c. 54. p. 385; Warburg, l. c. 54. p. 394. 1895.

langsamen Vorgängen wesentlich beeinflussen kann, abgesehen. Da die Veränderungen, welche ein Strom bewirkt, nur durch das Stromintegral bedingt werden und nicht durch die Zeit, welche das letztere beansprucht hat, so kann man sich, um von der Diffusion nicht gestört zu werden, die ersteren durch starke Ströme in kurzer Zeit bewirkt denken.

Zunächst sollen nur stetige Aenderungen betrachtet werden.

1. Die allgemeinen Gleichungen.

Es seien Kationen, welche $A, B \dots$ heissen mögen, und Anionen $R, S \dots$ miteinander gelöst. Die Concentrationen derselben werden nach electrochemischen Aequivalenten in der Volumeinheit gezählt, wobei also bei jedem Ion diejenige Menge gleich Eins ist, mit welcher die positive oder negative Electricitätsmenge Eins wandert. Diese Concentrationen an einem bestimmten Punkte der Lösung und zu einer bestimmten Zeit sollen bez. $\alpha, \beta \dots$ und $\varrho, \sigma \dots$ heissen¹⁾; dieselben sollen stetig veränderlich aber sonst beliebig gegeben sein, nur muss überall die Bedingung der electrolytischen Neutralität

$$(1) \quad \alpha + \beta + \dots = \varrho + \sigma + \dots$$

inne gehalten sein.

Einem Potentialgefälle \mathfrak{H} nach irgend einer Richtung²⁾ entspreche nach dieser Richtung die Geschwindigkeit

$$\begin{array}{lll} + a \mathfrak{H} \text{ des Kations } A, & + b \mathfrak{H} \text{ des Kations } B & \text{etc;} \\ - r \mathfrak{H} \text{ des Anions } R, & - s \mathfrak{H} \text{ des Anions } S & \text{etc.} \end{array}$$

1) Als Längen- und Volumeinheiten sollen Centimeter und Cubiccentimeter genommen werden.

Mit einem Grammäquivalent eines Ions wandern 9650 *electromagnetisch gemessene* (C. G. S.)-Electricitätseinheiten. Sind im Cubiccentimeter p g eines Ions vom Aequivalentgewicht A enthalten, so ist die Concentration hier also α etc. = $9650 \cdot p/A$ zu setzen.

Die Stromstärke in *Amp.* ausgedrückt, wird $a = 96500 \cdot p/A$ erhalten.

Im *electrostatischen* (C. G. S.)-System ist die Electricitätseinheit $300 \cdot 10^9$ mal kleiner, als im electromagnetischen, also

$$\alpha = 9650 \cdot 300 \cdot 10^9 p/A = 290 \cdot 10^{12} \cdot p/A$$

zu nehmen.

Ist der Gehalt in gebräuchlicher Weise nach Grammäquivalenten im Liter gleich μ gegeben, so wird α etc. = $9,65 \cdot \mu$, bez. $96,5 \cdot \mu$, bez. $290 \cdot 10^9 \cdot \mu$.

2) Potentialgefälle, welche, von electromotorischen Kräften im Gebiete von Concentrationsgefällen herrührend, bereits in dem stromlosen Leiter bestehen, sollen nicht mitgerechnet werden.

Die Coefficienten $a, b \dots r, s \dots$, welche ich wie früher die electrolytischen Beweglichkeiten¹⁾ der Ionen nennen will, sind nur in verdünnten Lösungen Constanten, im allgemeinen aber sind dieselben erfahrungsmässig zu bestimmende Grössen, die von dem Dissociationsgrade und der electrolytischen Reibung des betreffenden Ions und hierdurch von der Concentration des eigenen und der übrigen Ionen an dem Punkte abhängen.

Wir haben nach obigem, wenn V das Potential bedeutet, an einem Punkte, dessen rechtwinkelige Coordinaten x, y, z seien, die Componenten der Ionengeschwindigkeiten nach den Axen

$$(2) \quad \begin{cases} \text{für das Kation } A & -a \frac{\partial V}{\partial x}, & -a \frac{\partial V}{\partial y}, & -a \frac{\partial V}{\partial z}; \\ \text{für das Anion } R & +r \frac{\partial V}{\partial x}, & +r \frac{\partial V}{\partial y}, & +r \frac{\partial V}{\partial z} \end{cases}$$

und entsprechend für die anderen Ionen mit den Factors $-b \dots$ und $+s \dots$.

Das Raumelement $dx dy dz$ empfängt in der Zeit dt durch die erste Fläche $dy dz$ die Menge des Kations A

$$-a\alpha \frac{\partial V}{\partial x} dy dz \cdot dt,$$

während durch die zweite Fläche austritt:

$$\left[-a\alpha \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(a\alpha \frac{\partial V}{\partial x} \right) \cdot dx \right] dy dz \cdot dt.$$

Der Zuwachs beträgt also

$$+ \frac{\partial}{\partial x} \left(a\alpha \frac{\partial V}{\partial x} \right) dx dy dz \cdot dt.$$

Hierzu die entsprechenden Ausdrücke für die beiden anderen Flächenpaare addirt und die Summe des Zuwachses durch das Volumen $dx dy dz$ dividirt, erhält man den Zuwachs der Concentration α in der Zeit dt . Also ist

$$(3a) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a\alpha \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(a\alpha \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(a\alpha \frac{\partial V}{\partial z} \right).$$

1) Gemeint ist hier natürlich die empirisch bestimmte *mittlere* Beweglichkeit aller ortsanwesenden Ionen eines Elementes, nicht diejenige der „dissociirten“ Ionen, die man im allgemeinen nicht kennt. — Zahlenwerthe für Volt, cm, sec finden sich bei F. K., Wied. Ann. 50. p. 403 ff. 1893 unter U und V . Auch in § 6 dieser Mittheilung. Im electromagnetischen (C. G. S.)-System werden die Zahlen 10^8 mal kleiner, im electrostatischen 300 mal grösser als jene U oder V .

Ebenso für das Kation B , indem man nur a, α durch b, β ersetzt etc. Für die Anionen kehrt das Vorzeichen sich um, also

$$(3\ b) \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(r \varrho \frac{\partial V}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(r \varrho \frac{\partial V}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(r \varrho \frac{\partial V}{\partial z} \right).$$

etc. für die übrigen.

Diese Gleichungen sind in den von Planck für das Zusammenwirken von Diffusion und Electrolyse entwickelten enthalten, nur dass dort die Beweglichkeiten $a \dots r \dots$ als constant angesehen werden.¹⁾

2. Andere Form der Differentialgleichungen.

Oft ist die folgende Gestalt der Gleichungen bequemer. Derjenige Theil der Componente der Stromdichte nach irgend einer Richtung, welcher von der Wanderung eines Ions herrührt, wird durch das Product aus der Concentration und der Geschwindigkeit des Ions nach jener Richtung gegeben. Nach der Richtung x z. B. rührt von dem Kation A also her die Stromdichte $- \alpha \cdot a \partial V / \partial x$, von dem Anion R , wobei das Vorzeichen der Geschwindigkeit umzukehren ist, $- \varrho \cdot r \partial V / \partial x$ etc.

Die gesammte Stromdichte i_x nach der Richtung x ist also

$$(4) \quad i_x = - \frac{\partial V}{\partial x} (a \alpha + b \beta + \dots + r \varrho + s \sigma + \dots)$$

etc., sodass, wie bekannt, das Leitvermögen κ der Lösung dargestellt wird durch

$$(5) \quad \kappa = a \alpha + b \beta + \dots + r \varrho + s \sigma + \dots$$

Man hat dann

$$(6) \quad - \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{i_x}{\kappa} \quad - \frac{\partial V}{\partial y} = \frac{i_y}{\kappa} \quad - \frac{\partial V}{\partial z} = \frac{i_z}{\kappa}.$$

Nun gilt weiter für stetige Zustände des Stromes und des Leiters merklich genau die Beziehung

$$(7) \quad \frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0.$$

Führt man die Beziehungen (6) und (7) in die Gleichungen (3) ein, so erhält man leicht die Form, welche statt der Potentialgefälle die Stromcomponenten und das Leitvermögen enthält. Es wird nämlich

1) Planck, Wied. Ann. 39. p. 166. 1890.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a \alpha}{x} i_x \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{a \alpha}{x} i_y \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{a \alpha}{x} i_z \right) \\ &= - i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a \alpha}{x} \right) - i_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{a \alpha}{x} \right) - i_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{a \alpha}{x} \right) - \frac{a \alpha}{x} \left(\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

Da der zweite Theil = 0 ist, so bleibt

$$(8a) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = - i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a \alpha}{x} \right) - i_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{a \alpha}{x} \right) - i_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{a \alpha}{x} \right),$$

und entsprechend für $\beta \dots$ Ferner für die Anionen:

$$(8b) \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = + i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r \varrho}{x} \right) + i_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{r \varrho}{x} \right) + i_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{r \varrho}{x} \right) \quad \text{etc.}$$

3. Die Erhaltung der electrolytischen Neutralität.

Ohne den Beweglichkeiten $a, b \dots r \dots$ irgend eine Beschränkung aufzulegen, kann man leicht den Nachweis führen, dass *im Inneren* einer Lösung die Summe $\alpha + \beta + \dots$ der Kationen derjenigen $\varrho + \sigma + \dots$ der Anionen stets gleich bleibt, d. h. dass unter allen Umständen

$$(9) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial \beta}{\partial t} + \dots - \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\partial \sigma}{\partial t} \dots = 0$$

ist. Dies hervorzuheben ist nicht überflüssig, da man bei einer raschen Betrachtung leicht zu dem Schlusse kommt und auch gekommen ist, dass durch geeignete Aenderungen der Ueberführungsverhältnisse mit der Concentration Ausscheidungen von Ionen, z. B. an der Grenze verdünnter gegen concentrirte Lösungen möglich seien.

Der Beweis des Gegentheiles ergibt sich aus den Gleichungen (8) unmittelbar. Denn deren Addition bez. Subtraction ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial \beta}{\partial t} + \dots - \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \dots \\ = - i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a \alpha + b \beta + \dots + r \varrho + \dots}{x} \right) - \dots \end{aligned}$$

Die folgenden Glieder haben Differentialquotienten desselben Bruches und alle sind Null, weil nach (5)

$$a \alpha + b \beta + \dots + r \varrho + \dots = x$$

ist.

Freie Ionen können daher unter keinen Umständen im Inneren von Lösungen entwickelt werden, sondern nur an metallisch leitenden Electroden.

3a. **Bemerkung über die von electrostatischen Ladungen herrührenden „freien Ionen“.**

Haben Electrolyte nicht eine Spur von Leitung ohne Zersetzung, so können die statischen Ladungen, z. B. an der Oberfläche, welche den Strom begleiten, sich also nur durch Anhäufung von frei gewordenen Ionen mit deren positiven oder negativen Ladungen bilden. Die Lösung hätte dann im allgemeinen an der Oberfläche, und wenn sie nicht überall das gleiche Leitvermögen besitzt, auch im Inneren, vermöge dieser freien Ionen mit Strom eine andere Beschaffenheit als ohne Strom, und zwar unter Verletzung der electrolytischen Neutralität.

Hierauf wird hier keine Rücksicht genommen.

Wenn freie Ionen in dem genannten Sinne existiren, so liegt allerdings kein Grund vor, dieselben nicht auch an der Electrolyse theilnehmen zu lassen, doch ist nicht zu übersehen, dass dies die Folge haben würde, dass das Ohm'sche Gesetz seine strenge Gültigkeit verliert, da im allgemeinen das Leitvermögen von dem absoluten Werthe des Potentials und von der Stromstärke abhängig werden würde.

Die letztere Frage experimentell zu entscheiden, wäre von grossem Interesse. Indessen erscheint nun auf der anderen Seite die mögliche Menge der „freien Ionen“ relativ so geringfügig, dass dieselben unter gewöhnlichen Verhältnissen schon aus diesem Grunde unwahrnehmbar und bedeutungslos bleiben, wie sich leicht überschlagen lässt. Wir hatten (p. 211) die Concentrationen α etc. so gezählt, dass mit der Einheit der Ionenmenge die Electricitätseinheit verbunden ist; die Dichtigkeit der „freien“ Ionen, d. h. $\alpha - \rho$ bei einem einzelnen gelösten Electrolyt, giebt also auch die Volumdichtigkeit der freien Electricität an demselben Orte.

Zur Vereinfachung werde nur Strom nach einer Richtung x angenommen. Nach dem Laplace-Poisson'schen Satze gilt dann in der Lösung

$$\alpha - \rho = - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}.$$

Als Maasssystem ist hier dasjenige zu Grunde zu legen, welches auf den statischen Kräften der Electricität beruht. Man

nehme nun beispielsweise $\partial^2 V / \partial x^2 = 0,1$ statischen (C. G. S.)-Pot./cm² an, d. h. gleich 30 Volt/cm². Dies würde dem bereits sehr hoch gegriffenen Zustande entsprechen, dass man z. B. in einem schlechten Leiter ein Potentialgefälle von 30 Volt/cm hätte, und dass dieser Leiter auf einer Strecke von 1 cm in einen anderen von relativ verschwindendem Widerstande, also mit dem Potentialgefälle Null übergeht. Für diesen Fall wäre die Dichtigkeit der freien Ionen innerhalb der Uebergangsstrecke $= 0,1 / (4\pi) = 0,008$, wobei die aus dem electrostatischen Maasssystem entnommene Ioneneinheit zu Grunde liegt. Jene Dichtigkeit verschwindet aber gegen die Dichtigkeit der Lösung selbst sogar in den verdünntesten überhaupt untersuchbaren Lösungen eines Electrolytes. Setzen wir diese Dichtigkeit $= 1/100000$ „normal“, so bedeutet dies in electrostatischem Maasse (p. 211) $\alpha = 290 \cdot 10^9 / 100000 = 2900000$. Die „freien Ionen“ betragen also von den gewöhnlichen den Bruchtheil $0,008 / 2900000 = 1 / (4 \cdot 10^8)$. Selbst wenn man den Uebergang aus der gut- in die schlechtleitende Lösung auf die Strecke von $1/1000$ mm statt von 1 cm zusammengedrängt denkt, so kommt nur der Bruchtheil $1/40000$ heraus.

Die ganze Menge freier Ionen in einer Säule vom Querschnitt 1 cm² entspricht in jedem der betrachteten Fälle 0,008 el. stat. (C. G. S.)-Einheiten, oder da 1 gr-Aequiv. $290 \cdot 10^{12}$ solcher Einheiten enthält, $0,008 / (290 \cdot 10^{12}) = 3 \cdot 10^{-17}$ gr-Aequiv. also z. B. 10^{-15} Gramm Chlor.

Auch die Ionenmengen der Helmholtz'schen Doppelschichten, welche den Sprung des Potentials an der Berührungsstelle verschiedenartiger Electrolyte bewirken, sind, selbst wenn man Contact in Molecularabständen annimmt, so klein, dass sie zur Leitung nicht merklich beitragen.

Die „freien Ionen“ werden hiernach die Stromvorgänge nicht in wahrnehmbarem Maasse beeinflussen.

4. Die Coefficienten $a, b \dots r \dots$, welche in den nach den Coordinatenrichtungen zu nehmenden partiellen Differentialquotienten vorkommen, sind von den Coordinaten nur mittelbar dadurch abhängig, dass sie von den mit dem Ort veränderlichen Concentrationen abhängen. Und zwar ist im

allgemeinen jede Beweglichkeit von sämtlichen Concentrationen der ortsanwesenden Ionen abhängig.

Z. B. würde man zu setzen haben:

$$a = f(\alpha, \beta \dots \varrho \dots)$$

und

$$(10) \quad \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial x} + \dots + \frac{\partial a}{\partial \varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial x} + \dots$$

Ist f oder sind die einzelnen Abhängigkeiten $\partial a/\partial \alpha$, $\partial a/\partial \beta \dots$ für das Bereich der vorkommenden Mischungen erfahrungsmässig bekannt und gilt dasselbe von den übrigen Beweglichkeiten, so erhält man durch Einsetzen dieser Grössen bei dem Differenziren Gleichungen, welche ausser dem Potential V oder der Stromstärke i nur die Concentrationen als Veränderliche enthalten und welche mit den erforderlichen Grenzbedingungen die Aufgabe in gewöhnlicher Weise bestimmen.

Es fehlt aber, um dies bei Lösungsgemischen durchzuführen, bisher das zur Rechnung nothwendige Material. Denn die Abhängigkeit der $a, b \dots$ von den Concentrationen in Gemischen ist so gut wie unbekannt. Nur bei Lösungen von einzelnen Electrolyten, wo die Hittorf'schen Wanderungszahlen das Material geben, und in verdünnten Gemischen, wenn die Beweglichkeiten als constant angenommen werden dürfen, fällt dieses Hinderniss fort.

5. Verschiebung der Concentrationen in Lösungen eines einzigen Electrolytes.

A und B seien die entgegengesetzten Ionen eines Electrolytes, dessen Concentration, selbstverständlich für A wie für B geltend, an dem Punkte x, y, z der Lösung $= a$ sei. a und b heissen wieder die beiden Beweglichkeiten. Da das Leitvermögen nun jetzt $\kappa = (a+r)a$ ist, so wird die die Gleichungen (8) beherrschende Grösse $a a / \kappa$

$$(11) \quad \frac{a a}{\kappa} = \frac{a}{a+r} = n.$$

Dieser mit n bezeichnete Werth stellt also die electrolytische Verschiebung des Ions A im Verhältniss zu der Summe der Verschiebungen beider Ionen dar, d. h. er ist nichts anderes als die Hittorf'sche *Ueberführungszahl* des Ions A in der Verbindung mit B .

Es genügt jetzt, weil nach Gleichung (9) die Concentration für beide Ionen immer gleich bleibt, eine einzige von den Gleichungen (3) oder (8), also

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -i_x \frac{\partial n}{\partial x} - i_y \frac{\partial n}{\partial y} - i_z \frac{\partial n}{\partial z} \\ \quad \quad = -\frac{dn}{d\alpha} \cdot \left(i_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + i_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} + i_z \frac{\partial \alpha}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Für viele Salze ist durch die Bestimmungen von Hittorf und Anderen die Ueberführungszahl n des Kations¹⁾ als Function der Concentration α bekannt und man kann $dn/d\alpha$ daraus bilden. Bezeichnen wir

$$(13) \quad \frac{dn}{d\alpha} = f(\alpha),$$

so wird also

$$(14) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -f(\alpha) \left(i_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + i_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} + i_z \frac{\partial \alpha}{\partial z} \right),$$

eine Gleichung, welche ausser Raum, Zeit und Stromstärke bloss die Concentration α enthält und nur noch der Einführung der nothwendigen Grenzbedingungen für den Anfangszustand und die Stromverhältnisse bedarf, um die Aufgabe zu bestimmen.

Man erkennt leicht eine einfache Bedeutung der Gleichung, wenn man statt der Stromcomponenten nach den Axen den Gesamtstrom und seine Richtung an einem Punkte einführt. Die Stromrichtung werde durch N bezeichnet und bilde mit den Axen die Winkel ξ, η, ζ ; die Stromdichte in einem senkrecht zu dieser Richtung gelegten Flächenelement sei i , sodass

$$i_x = i \cos \xi \quad i_y = i \cos \eta \quad i_z = i \cos \zeta.$$

Ferner bilde die Richtung S der stärksten Concentrationszunahme um den Punkt mit den Axen die Winkel λ, μ, ν und mit der Stromrichtung den Winkel φ , wonach

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = \frac{\partial \alpha}{\partial S} \cos \lambda \quad \frac{\partial \alpha}{\partial y} = \frac{\partial \alpha}{\partial S} \cos \mu \quad \frac{\partial \alpha}{\partial z} = \frac{\partial \alpha}{\partial S} \cos \nu$$

und das Concentrationsgefälle nach der Stromrichtung, positiv gerechnet, falls es nach der letzteren wächst,

$$\frac{\partial \alpha}{\partial N} = \frac{\partial \alpha}{\partial S} \cos \varphi.$$

1) Wir beziehen n hier auf das Kation; nach dem Gebrauche von Hittorf bezieht man es gewöhnlich auf das Anion.

Es ist also

$$i_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + i_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} + i_z \frac{\partial \alpha}{\partial z} = i \frac{\partial \alpha}{\partial S} (\cos \xi \cos \lambda + \cos \eta \cos \mu + \cos \zeta \cos \nu) \\ = i \frac{\partial \alpha}{\partial S} \cos \varphi = i \frac{\partial \alpha}{\partial N}.$$

Die Differentialgleichung (14) nimmt jetzt die einfache Form an

$$(15) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -i \cdot f(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial N}.$$

Hieraus lässt sich sofort eine den Vorgang übersichtlich darstellende Folgerung ziehen: Die Gleichung bedeutet offenbar, dass der Konzentrationszustand der Lösung sich in der Stromrichtung mit einer Geschwindigkeit $+i \cdot f(\alpha)$ verschiebt.

Wenn $f(\alpha) = dn/d\alpha$ positiv ist, d. h. wenn die Ueberführungszahl des Kations mit wachsender Concentration zunimmt, so schieben sich die Konzentrationszustände in der positiven Stromrichtung fort, in dem häufiger vorkommenden umgekehrten Falle dieser entgegen.

Man sieht die Nothwendigkeit dieser Folgerung auch durch eine directe geometrische Betrachtung ein.

Ist die Ueberführungszahl n von der Concentration unabhängig, d. h. $dn/d\alpha = f(\alpha)$ gleich Null, so wird unter allen Umständen $\partial \alpha / \partial t = 0$, d. h. die Concentration bleibt an jedem Punkte ungeändert.

Dies trifft für Lösungen mancher Alkalisalze mit einbasischen Säuren, insbesondere bei Kalium und Ammonium nahe zu.¹⁾

6. Gemische verdünnter Lösungen.

In diesen sieht man die Beweglichkeiten $a, b \dots r \dots$ als constante, durch das betreffende Ion und das Lösungsmittel bestimmte Grössen an.²⁾ Dann erhält man aus (3)

1) Vgl. F. K., Wied. Ann. 50. p. 387. 1893.

2) Dieselben betragen bei den Einheiten Volt, Amp., cm, sec für

K	Na	Li	Ag	H	$\frac{1}{2}$ Cu	Cl, J	NO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	OH	$\frac{1}{2}$ SO ₄
66	45	36	57	320	53.10 ⁻⁵	69	64	36	182	72.10 ⁻⁵

 Vgl. F. K., Wied. Ann. 50. p. 408. 1893. — Ueber die Werthe in anderen Maasssystemen vgl. die Anm. zu § 1. p. 211.

$$(16) \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = +a \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right] & \text{etc.} \\ \frac{\partial \varrho}{\partial t} = -r \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\varrho \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varrho \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varrho \frac{\partial V}{\partial z} \right) \right] & \text{etc.} \end{cases}$$

oder aus (8) die andere Form

$$(17) \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -a \left[i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\alpha}{x} \right) + i_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\alpha}{x} \right) + i_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\alpha}{x} \right) \right] & \text{etc.} \\ \frac{\partial \varrho}{\partial t} = +r \left[i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varrho}{x} \right) + i_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\varrho}{x} \right) + i_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\varrho}{x} \right) \right] & \text{etc.} \end{cases}$$

Bei der Ausführung der Differentiation rechts wird

$$x = a\alpha + b\beta + \dots + r\varrho + \dots$$

und

$$\frac{\partial x}{\partial \alpha} = a \frac{\partial \alpha}{\partial \alpha} + b \frac{\partial \beta}{\partial \alpha} + \dots + r \frac{\partial \varrho}{\partial \alpha} + \dots \quad \text{etc.}$$

eingesetzt.

Wenn man aus dieser, natürlich nur genähert richtigen Annahme besondere Folgerungen für verdünnte Lösungen zieht, z. B. diejenige des § 7, so gelten dieselben auch nur angenähert. Die Werthe da/da etc. können und werden in grosser Verdünnung von derselben Grössenordnung sein wie in starken Lösungen. Allein sie kommen in den Gleichungen (3) und (8) und den Resultaten immer mit $\partial\alpha/\partial x$ etc. multiplicirt vor und werden dadurch von kleiner Wirkung.

Wenn $\partial V/\partial x$, welches in den Gleichungen (3) als Factor auftritt, einen sehr grossen Werth hat, dann könnten auch in schwachen Lösungen in gleicher Zeit Concentrationswanderungen von ähnlicher Grösse auftreten wie in den starken. Relativ zu den ganzen Ionenverschiebungen würden sie aber doch immer klein bleiben. Kurz, man denkt sich bei jenen Folgerungen, sowie es auch der Sachlage entspricht, die verdünnten Lösungen von schwachen Strömen durchflossen.

7. Die Concentrationen werden durch einen beliebigen Strom nicht geändert, wenn die (verdünnten) Lösungen überall proportional gemischt sind,

d. h. wenn an je zwei Punkten I und II sich verhält

$$\alpha_1 : \alpha_2 = \beta_1 : \beta_2 = \dots = \varrho_1 : \varrho_2 = \dots$$

Denn alsdann ist das Leitvermögen κ an irgend einem Punkte

proportional der dortigen Concentration und $a/x \dots \varrho/x$ werden constante Grössen, sodass nach Gleichung (17)

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0 \quad \text{etc.} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \quad \text{etc.}$$

Als specieller Fall ergibt sich hieraus, dass in einer hinreichend verdünnten *Lösung eines einzigen Electrolytes*, auch wenn derselbe beliebig ungleichmässig in derselben vertheilt ist, *die Concentrationen durch Ströme niemals geändert werden.*

Es mag übrigens noch darauf hingewiesen werden, dass die Concentration auch in einem allgemeineren Falle, welcher denjenigen der proportionalen verdünnten Lösungen in sich begreift, gewahrt bleibt. Sind die Beweglichkeiten $a, b \dots r \dots$ variabel, so genügt es, damit $\partial a / \partial t$ etc. gleich Null werden, nach Gleichung (8), dass $a\alpha/x, b\beta/x \dots r\varrho/x \dots$ constant sind. Das ist nun, wenn $\alpha, \beta \dots \varrho \dots$ einander proportional sind, nicht nur bei constanten $a, b \dots r \dots$ der Fall, sondern es reicht aus, wenn diese Coefficienten einander proportional bleiben, d. h. *wenn die Hittorf'schen Ueberführungsverhältnisse von der Concentration unabhängig sind.* Der Fall kommt auch in stärkeren Lösungen und wahrscheinlich auch Gemischen nicht selten angenähert vor, z. B. bei Alkalisalzen.

Die Electroden werden so entfernt vorausgesetzt, dass nicht von ihnen aus Aenderungen bis an die betrachtete Stelle vordringen.

8. Die beharrliche Function $\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} + \dots + \frac{\varrho}{r} + \dots$

für jeden Punkt einer verdünnten Lösung.

Aus den Gleichungen (10) oder (11) folgt noch die folgende einfache Beziehung, welche die zu bestimmende Zahl von Aenderungen der Concentrationen immer um Eins vermindert.

Dividirt man nämlich etwa die Gleichungen (17) folgeweise durch $a, \dots r, \dots$ und addirt sie alsdann, so kommen rechts lauter Glieder von der Form

$$i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\alpha + \beta + \dots - \varrho - \sigma - \dots}{x} \right) \text{etc.}$$

vor. Nach (1) und (9) aber ist die Summe im Zähler immer gleich Null.

Demnach wird

$$(18) \quad \frac{1}{a} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{1}{b} \frac{\partial \beta}{\partial t} + \dots + \frac{1}{r} \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \dots = 0$$

oder

$$(19) \quad \frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} + \dots + \frac{\varrho}{r} + \dots = \text{const.},$$

d. h. von der Zeit unabhängig. Diese Summe möge *beharrliche Function* heissen. Wenn an irgend einem Punkte zu Anfang die Concentrationen $\alpha_0, \beta_0 \dots \varrho_0 \dots$ bestehen und in einem beliebigen späteren Augenblicke $\alpha, \beta \dots \varrho \dots$, so ist also stets

$$(19a) \quad \frac{\alpha - \alpha_0}{a} + \frac{\beta - \beta_0}{b} + \dots + \frac{\varrho - \varrho_0}{r} = 0.$$

Wird z. B. bei einem electrolytischen Process im Laufe der Zeit ein Electrolyt A, R , welcher an einem Punkte der Lösung die Concentration α besass, daselbst durch einen anderen B, S von der Concentration β ersetzt oder umgekehrt, so muss sein

$$\frac{\alpha}{a} + \frac{\alpha}{r} = \frac{\beta}{b} + \frac{\beta}{s} \quad \text{oder} \quad \alpha : \beta = \frac{ar}{a+r} : \frac{bs}{b+s}.$$

Ist z. B.

$A, R = K, Cl$ ($a = 66, r = 69$) und $B, S = H, NO_3$ ($b = 320, s = 64$), so stehen die sich ersetzenden Concentrationen im Verhältniss

$$\alpha_{KCl} : \beta_{HNO_3} = \frac{66 \cdot 69}{66 + 69} : \frac{320 \cdot 64}{320 + 64} = 33,7 : 53,3 = 1 : 1,58.$$

Dies ist das Verhältniss der Aequivalent-Concentrations in der Volumeinheit; die Massen-Concentrations verhalten sich wie $(33,7 \cdot 74,6) : (53,3 \cdot 63)$. Welche Zwischenzustände an dem Punkte geherrscht hatten, ist für den Endzustand gleichgültig.

Waren in den beiden verglichenen Augenblicken diese Electrolyte in den Concentrationen α_0, β_0 und α_1, β_1 gemischt vorhanden, so muss stets sein

$$\alpha_0 \left(\frac{1}{66} + \frac{1}{69} \right) + \beta_0 \left(\frac{1}{320} + \frac{1}{64} \right) = \alpha_1 \left(\frac{1}{66} + \frac{1}{69} \right) + \beta_1 \left(\frac{1}{320} + \frac{1}{64} \right).$$

Bei Salzen sind die Beweglichkeiten oft paarweise nahe gleich; dann bleibt die Summe der Aequivalent-Concentrations also an jedem Punkte nahe ungeändert. Dasselbe gilt für gemischte starke Säuren. Vgl. auch § 12.

Die Gleichung (19) und die Erhaltung der Neutralität (1.9) lässt also die Anzahl der zu untersuchenden Ionen immer um zwei kleiner erscheinen als die wirklich vorhandene.

Es ist zu beachten, dass, wie die Differentialgleichungen (3) oder (8), so auch die eben gezogene Folgerung unabhängig ist von Aenderungen, welche während des Versuches in anderen Querschnitten vorgenommen werden. Man darf also an anderen Stellen die Concentrationen beliebig ändern; es können auch Wirkungen von den Electroden ausgehen, welche sich durch den Strom in unseren Querschnitt fortpflanzen, der Satz (19) behält seine Gültigkeit. Die obige Summe lässt sich durch Electrolyse überhaupt nicht verändern.

9. Parallel geschichtete Lösungen mit linearen Strömen.

Für die theoretische Betrachtung wie für das Experiment ist die Anwendung von Lösungen in Cylinderform am einfachsten. Der Cylinder werde nach seiner Axenrichtung x von der überall gleichen Stromdichte i durchflossen; zeitliche Constanz von i kann zur Bequemlichkeit angenommen werden, ist aber nicht von Bedeutung, weil in dem Endergebniss stets das Zeitintegral $\int i dt$ des Stromes auftritt.

Die Concentrationen $\alpha, \beta \dots \rho, \sigma \dots$ der Ionen sollen in jedem Querschnitt constant, im übrigen beliebig wechselnd und für den Anfangszustand gegeben sein.

Hierzu möge folgendes ein für allemal vorausgeschickt werden. Damit dieser gegebene Anfangszustand als Grenzbedingung genügt, um die Erscheinung über einen beliebig langen Zeitraum verfolgen zu können, müsste die gegebene Strecke unbegrenzt sein und die Electroden müssten ausserhalb der Strecke liegen. Der Zustand einer abgegrenzt gegebenen Strecke kann nur eine beschränkte Zeit hindurch und zwar in einem allmählich immer kürzer werdenden Stücke verfolgt werden.

Eine andere Formulirung der Grenzbedingungen könnte z. B. darin bestehen, dass man die Endquerschnitte der gegebenen endlichen Strecke auf bekannter Concentration erhält. Vorgänge an den Electroden aber wird man leider schwerlich unter die Grenzbedingungen aufnehmen können.

In den Differentialgleichungen kommt jetzt nur die eine Coordinate x vor. Dieselben werden nach (8a) und (8b)

$$(20) \quad \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a \alpha}{z} \right) & \frac{\partial \beta}{\partial t} = -i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{b \beta}{z} \right) & \text{etc.} \\ \frac{\partial \varrho}{\partial t} = +i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r \varrho}{z} \right) & \frac{\partial \sigma}{\partial t} = +i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{s \sigma}{z} \right) & \text{etc.} \end{cases}$$

Ueber die bis jetzt unbekannte Veränderlichkeit der Beweglichkeiten $a, b \dots r, s \dots$ mit den Concentrationen in Gemischen concentrirter Lösungen vgl. p. 221.

Wir beschränken uns zunächst auf einfache Lösungen und Gemische verdünnter Lösungen.

10. Ein einzelner Electrolyt in Parallelschichten-Vertheilung.

Der vorliegende Fall lässt sich einfach allgemein erledigen.

Es sei gegeben eine cylindrische Lösung, deren Anfangsconcentration α_0 für $t = 0$ über die ganze Länge bekannt sei und dargestellt werde durch

$$(21) \quad \alpha_0 = f(x).$$

Ein Strom von der Dichte i durchflüsse dieselbe, in jedem Querschnitt gleichzeitig von gleicher Stärke; zeitlich aber kann i variiren.

Für diesen Fall gilt nach Gleichung (14) die Differentialgleichung

$$(22) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -f(\alpha) \cdot i \frac{\partial \alpha}{\partial x},$$

wo $f(\alpha) = d\eta/d\alpha$ die Aenderung der Ueberführungszahl η des Kations mit der Concentration der Lösung bezeichnet.

Die Gleichung wird, wenn F eine willkürliche Function vorstellt, integrirt durch den Ausdruck

$$(23) \quad \alpha = F\left(x - f(\alpha) \cdot \int_0^t i dt\right).$$

Denn dieser Ausdruck liefert durch Differenziren

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = F' \cdot \left[-i f(\alpha) - f'(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial t} \int i dt \right]$$

und

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = F' \cdot \left[1 - f'(\alpha) \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial x} \int i dt \right].$$

Multiplicirt man die obere Gleichung mit $\partial \alpha / \partial x$, die untere mit $\partial \alpha / \partial t$ und subtrahirt, so kommt

$$0 = F \cdot \left[i \mathfrak{f}(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right] \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -i \mathfrak{f}(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial x},$$

d. h. der Differentialgleichung ist genügt.

Die Form der willkürlichen Function F ergibt sich aus der Forderung, dass für $t = 0$ $\alpha = f(x)$ sein soll, einfach $F = f$. Die erschöpfende Lösung der Aufgabe also ist gegeben durch

$$(24) \quad \alpha = f\left(x - \mathfrak{f}(\alpha) \cdot \int_0^t i dt\right).$$

Ist der Strom constant, so wird

$$(24a) \quad \alpha = f\left(x - \mathfrak{f}(\alpha) \cdot i t\right).$$

Es verschiebt sich hiernach, wie auch der Anblick der Differentialgleichung selbst zeigt, in jedem Augenblick der Concentrationszustand α an einem Punkte mit der Geschwindigkeit $i \cdot \mathfrak{f}(\alpha)$ in der Stromrichtung, und zwar in der positiven Richtung, wenn $\mathfrak{f}(\alpha)$ positiv ist, d. h. wenn die Ueberführungszahl des Kations mit zunehmender Concentration wächst, und umgekehrt.

Bei vielen Electrolyten ändert sich die Ueberführungszahl n näherungsweise *linear* mit der Concentration; $n = p + q \alpha$, wo p und q constant sind. Dann ist also

$$(25) \quad \mathfrak{f}(\alpha) = dn/d\alpha = q$$

und Gleichung (24a) wird

$$(26) \quad \alpha = f\left(x - q \int i dt\right).$$

Alle Concentrationen verschieben sich in diesem Falle mit der gleichen Geschwindigkeit qi .

CuSO_4 als Beispiel. Die Ueberführungszahl n des Kupfers nimmt mit zunehmender Stärke der Lösung ab; nach Beobachtungen von Hittorf und Kirmis übereinstimmend ist $dn/d\mu = -0,047$ etwa, wenn μ die Concentration in Gramm-äquivalenten im Liter bezeichnet.¹⁾ Da nun nach p. 211 Anm. 1) bei Zugrundelegung von Ampere, Volt, sec und für Volumen und Länge cm, $\alpha = 96,5 \cdot \mu$, so ist

$$\frac{dn}{d\alpha} = \frac{dn}{d\mu} \frac{d\mu}{d\alpha} = -\frac{0,047}{96,5} = 0,00049.$$

1) Vgl. F. K., Wied. Ann. 50. p. 387. 1893; n bezieht sich an der citirten Stelle auf das Anion, man hat also $1-n$ daselbst für das hier gemeinte n zu nehmen.

Ein Strom von der Dichte i Amp./cm² verschiebt also die Concentrationen entgegen der Stromrichtung mit der Geschwindigkeit $0,00049 \cdot i$ cm/sec = $1,8 \cdot i$ cm/stunde.

Aehnlich verhält sich *Zinksulfat*. Für den Dauergebrauch von Kupfer-Zinkelementen erscheinen diese Vorgänge unzutraglich.

Silbernitrat dagegen verschiebt sich, weil n_{Ag} mit wachsendem Gehalt der Lösung zunimmt, in der Stromrichtung, und zwar um $1,1 \cdot i$ cm/stunde.

Jodcadmium hat ein grosses, aber mit der Concentration sehr veränderliches $dn/d\alpha$. Die Geschwindigkeit der Verschiebung würde nach den Bestimmungen von Hittorf und Lenz für eine „Normallösung“ etwa $8 \cdot i$ cm/stunde, für grössere Verdünnungen bei derselben Stromstärke noch viel mehr betragen.

Sollte der (bei Säuren in den Beobachtungen wohl ausgesprochene, jedoch nicht verbürgte) Fall wirklich vorkommen, dass $dn/d\alpha$ ein Maximum für ein bestimmtes α besässe, so würde der eigenthümliche Zustand eintreten, dass diese Concentration ruhig liegen bliebe, während die umliegenden je nach der Stromrichtung sich von ihr entfernten oder sich ihr näherten.

11. Verdünnte Lösungen in parallelen Schichten.

Wie in § 6 werden die Beweglichkeiten $a, b \dots r \dots$ als Constanten angesehen, treten in den Gleichungen (20) vor das Differentialzeichen und man erhält allgemein

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -i a \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\alpha}{z} \right) \quad \text{oder} \quad = \frac{i a}{z^2} \left(\alpha \frac{\partial z}{\partial x} - z \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)$$

und so die übrigen Gleichungen.

Setzt man nach Gleichung (5)

$$z = a\alpha + b\beta + \dots + r\rho + \dots$$

ein, so entsteht

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = i \frac{a}{(a\alpha + b\beta + \dots + r\rho + \dots)^2} \left[\alpha \left(a \frac{\partial \alpha}{\partial x} + b \frac{\partial \beta}{\partial x} + \dots + r \frac{\partial \rho}{\partial x} + \dots \right) - \frac{\partial \alpha}{\partial x} (a\alpha + b\beta + \dots + r\rho + \dots) \right] \\ \text{etc.} \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} = i \frac{r}{(a\alpha + b\beta + \dots + r\rho + \dots)^2} \left[-\rho \left(a \frac{\partial \alpha}{\partial x} + b \frac{\partial \beta}{\partial x} + \dots + r \frac{\partial \rho}{\partial x} + \dots \right) + \frac{\partial \rho}{\partial x} (a\alpha + b\beta + \dots + r\rho + \dots) \right] \\ \text{etc.} \end{array} \right.$$

In der grossen Klammer darf man bei $\partial\alpha/\partial t$ die Glieder $a\partial\alpha/\partial x$ und $a\alpha$, bei $\partial\rho/\partial t$ die Grössen $r\partial\rho/\partial x$ und $r\rho$ etc. auch weglassen, da sie sich aufheben.

Nach Gleichung (9) besteht immer die Beziehung

$$\alpha + \beta + \dots = \rho + \sigma + \dots,$$

mittels deren eine der Variablen durch die übrigen ersetzt werden kann. Ferner kann man von dem bereits abgeleiteten, für jeden bestimmten Querschnitt geltenden Integral (Gleichung (19)) Gebrauch machen:

$$\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} + \dots + \frac{\rho}{r} + \dots = \frac{\alpha_0}{a} + \frac{\rho_0}{b} + \dots + \frac{\rho_0}{r} + \dots$$

12. Gemischte Electrolyte mit gemeinsamem Ion des einen Geschlechtes in parallelen Schichten.

Die Ionenarten $A, B, C \dots$ und R seien zusammen vorhanden, wobei die ersteren durch das letztere electrolytisch neutralisirt werden, d. h.

$$(28) \quad \rho = \alpha + \beta + \gamma + \dots$$

Wir behandeln wie früher $A, B \dots$ als Kationen, R als Anion. Sind umgekehrt Salze von gemeinsamem Metall und verschiedenen Säuren gemischt, so vertausche man die Bedeutung der Buchstaben und kehre die Vorzeichen um.

$\alpha, \beta \dots$ können jetzt als die Concentrationen der einzelnen Electrolyte aufgefasst werden.

Die Gleichungen (14) bekommen die Form

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = i \frac{a}{[(a+r)\alpha + (b+r)\beta + (c+r)\gamma + \dots]^2} \left[(b+r) \left(\alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + (c+r) \left(\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x} - \gamma \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \dots \right] \\ \text{oder auch} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} = i \frac{a\alpha^2}{[(a+r)\alpha + (b+r)\beta + \dots]^2} \left[(b+r) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\beta}{\alpha} \right) \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + (c+r) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\gamma}{\alpha} \right) + \dots \right]. \end{array} \right.$$

Hieraus leitet sich, wie früher Gleichung (18), ab

$$(30) \quad \frac{a+r}{a} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{b+r}{b} \frac{\partial \beta}{\partial t} + \dots = 0,$$

d. h. es gilt für einen bestimmten Querschnitt als *beharrliche Function* (von Gl. (19) nur durch den Factor r verschieden)

$$(30a) \quad \frac{a+r}{a} \alpha + \frac{b+r}{b} \beta + \dots = \text{const.}$$

In die gewöhnliche Sprache der Electrolyse wird dieser Satz durch die Erwägung umgeformt, dass $a/(a+r)$, $b/(b+r)$... die Hittorf'schen Ueberführungszahlen n_A , n_B ... der nicht gemeinsamen Ionen in den einzelnen Electrolyten vorstellen, sodass man auch schreiben kann

$$(31) \quad \frac{1}{n_A} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{1}{n_B} \frac{\partial \beta}{\partial t} + \dots = 0, \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha}{n_A} + \frac{\beta}{n_B} + \dots = \text{const.}$$

Dieser Satz ist übrigens nicht von geometrischen Verhältnissen abhängig, sondern gilt nach (19) allgemein.

Es sei etwa NaCl in Wasser gelöst und an anderen Orten NaOH oder HCl. Das Alkali oder die Säure könnten hierbei auch durch die Electrolyse an den Electroden gebildet worden sein.

Durch Electrolyse gelange einer der letzteren Körper an einen Ort, an welchem ursprünglich nur NaCl vorhanden war. Die dann noch vorhandene Menge NaCl muss kleiner sein, als die ursprüngliche. Zur Rechnung kommen die Ueberführungszahlen in Betracht (l. c.):

$$\begin{aligned} \frac{45}{45+69} &= 0,39 \text{ für } \frac{\text{Na}}{\text{NaCl}}, & \frac{320}{320+69} &= 0,82 \text{ für } \frac{\text{H}}{\text{HCl}}; \\ \frac{69}{45+69} &= 0,61 \text{ für } \frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}}, & \frac{182}{45+182} &= 0,80 \text{ für } \frac{\text{OH}}{\text{NaOH}}. \end{aligned}$$

Sind m Aequiv. NaCl durch m_1 Aequiv. HCl ersetzt worden, so muss also sein

$$\frac{m}{0,39} = \frac{m_1}{0,82} \quad \text{oder} \quad \frac{m_1}{m} = \frac{0,82}{0,39} = 2,2;$$

bei dem Ersatze von m NaCl durch m_2 NaOH

$$\frac{m}{0,61} = \frac{m_2}{0,80} \quad \text{oder} \quad \frac{m_2}{m} = \frac{0,80}{0,61} = 1,3.$$

Dieselben Zahlen gelten, wenn die Säure oder das Alkali durch das Salz verdrängt wird.

Kalium anstatt Natrium in den vorigen Beispielen giebt die Verhältnisse 1,8 und 1,6. Mengen von KCl und NaCl, die sich gegenseitig electrolytisch ersetzen, stehen im Verhältniss $0,49:0,39 = 1,26$, nach Aequivalenten gemessen, oder $1,26 \cdot 74,6/58,5 = 1,60$, nach Massen gemessen etc.

13. Zwei verdünnte Electrolyte mit einem gemeinsamen Ion in Parallel-Schichtenvertheilung.

Dieser Fall bietet wegen seiner häufigen Anwendung das meiste Interesse; zugleich auch dadurch, dass die ihn bestimmenden Differentialgleichungen nach einem, von Hrn. Fuchs mir freundlichst mitgetheilten Verfahren sich *allgemein integrieren lassen*.

R sei das gemeinsame Ion, A und B die verschiedenen Ionen von den Concentrationen α und β . Für die Zeit $t = 0$ seien diese mit α_0 und β_0 bezeichnet und als Functionen der Abscisse x gegeben.

Die vollständigen Gleichungen werden nach Gl. (29)

$$(32) \quad \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = i \frac{a(b+r)}{(a+r)\alpha + (b+r)\beta^2} \left(\alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \beta}{\partial t} = i \frac{b(a+r)}{(a+r)\alpha + (b+r)\beta^2} \left(\beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Zur Abkürzung bezeichnen wir

$$(33) \quad a + r = a, \quad b + r = b; \quad ia(b+r) = p, \quad ib(a+r) = q$$

und erhalten

$$(32a) \quad \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{p}{(a\alpha + b\beta)^2} \left(\alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{q}{(a\alpha + b\beta)^2} \left(\beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} \right). \end{cases}$$

Aus den Gleichungen folgt, entsprechend Gleichung (30)

$$q \frac{\partial \alpha}{\partial t} + p \frac{\partial \beta}{\partial t} = 0,$$

also ist $q\alpha + p\beta$ von t unabhängig und werde bezeichnet:

$$(34) \quad q\alpha + p\beta = q\alpha_0 + p\beta_0 = \varphi(x).$$

Multiplicirt man die Gleichungen (32) mit a bez. b und addirt, so entsteht

$$(35) \quad a \frac{\partial \alpha}{\partial t} + b \frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{ap - bq}{(a\alpha + b\beta)^2} \left(\alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right).$$

Führt man nun die neue Variable η ein

$$(36) \quad \eta = \frac{\varphi(x)}{x} = \frac{q\alpha + p\beta}{a\alpha + b\beta},$$

so sieht man, dass die rechte Seite von Gl. (35) = $\partial \eta / \partial x$ die linke = $-\varphi(x)(1/\eta^2)\partial \eta / \partial t$ wird, sodass die Gleichung entsteht

$$(37) \quad \varphi(x) \frac{\partial \eta}{\partial t} + \eta^2 \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0.$$

Bezeichnet man

$$(38) \quad \int \varphi(x) dx = \psi(x),$$

so wird die Gleichung (37) integrirt durch den Ausdruck

$$(39) \quad -\psi(x) + \eta^2 t = F'(\eta),$$

wo F die willkürliche Function bedeutet. Denn durch Differenziren von (39) erhält man

$$\text{nach } x \quad -\varphi(x) + 2\eta t \frac{\partial \eta}{\partial x} = F''(\eta) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x},$$

$$\text{nach } t \quad \eta^2 + 2\eta t \frac{\partial \eta}{\partial t} = F''(\eta) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t},$$

und hieraus durch Elimination von $F''(\eta)$ die Gleichung (37).

Die willkürliche Function F wird durch die für $t = 0$ geltenden Concentrationen α_0 , β_0 , die ja als Functionen von x gegeben sein sollen, folgendermaassen bestimmt. Zur Zeit $t = 0$ ist nach Gleichung (39)

$$(39a) \quad -\psi(x) = F'(\eta_0),$$

man erhält also die Form von F , wenn man hierin x durch η_0 ausdrückt. Dies geschieht mittels des nach Gleichung (36) geltenden Ausdruckes

$$(40) \quad \eta_0 = \frac{a\alpha_0 + b\beta_0}{a\alpha_0 + b\beta_0},$$

in welchem man α_0 und β_0 aus den Anfangsbedingungen durch x ersetzt, worauf man aus dieser Gleichung x als Function von η_0 bestimmt und so in $-\psi(x)$ (Gleichung 39a) einsetzt.

Nach dieser Ermittlung der Form von F führt man $F'(\eta)$ in (39) ein und bestimmt daraus η als Function von x und t . α und β finden sich endlich aus (34) und (36), wenn man noch die Determinante

$$(41) \quad a p - b q = A$$

abkürzt,

$$(42) \quad \alpha = \frac{\varphi(x)}{A} \left(\frac{p}{\eta} - b \right), \quad \beta = \frac{\varphi(x)}{A} \left(-\frac{q}{\eta} + a \right),$$

womit die Aufgabe vollständig gelöst ist.

Wiedereinführung der Ausgangsbezeichnungen mittels (33) und (34) giebt z. B. für α

$$\alpha = \frac{b(a+r)\alpha_0 + a(b+r)\beta_0}{(a-b)(a+r)} \left(\frac{ia}{\eta} - 1 \right).$$

14. Beispiel.

Die Anwendung auf bestimmte Fälle kommt meistens auf Rechnungen hinaus, die nur mit Näherungsverfahren durchgeführt werden können. Geschlossen durchzurechnen ist aber z. B. der folgende Fall.

Die Anfangsmischung der Flüssigkeit habe ein constantes Leitvermögen α_0 . Dann ist also nach Gleichung (5)

$$(a+r)\alpha_0 + (b+r)\beta_0 = \alpha_0 \text{ oder} \\ (43) \quad a\alpha_0 + b\beta_0 = \alpha_0 \quad \text{oder} \quad \beta_0 = \frac{\alpha_0 - a\alpha_0}{b}.$$

Man findet leicht aus Gleichung (34), (41), (43) und (38)

$$(44) \quad \varphi(x) = \frac{1}{b} (p\alpha_0 - \Delta \cdot \alpha_0) \text{ und } \psi(x) = \frac{1}{b} (p\alpha_0 \cdot x - \Delta \cdot f\alpha_0 dx)$$

und ferner (40)

$$(45) \quad \eta_0 = \frac{\varphi(x)}{\alpha_0} = \frac{1}{b} \left(p - \frac{\Delta \cdot \alpha_0}{\alpha_0} \right).$$

Um einen einfachen Fall ganz durchzuführen, sei die Anfangsconcentration α_0 linear von x abhängig und durch geeignete Wahl des Nullpunktes von x gegeben als

$$\alpha_0 = m \cdot x \quad \text{also} \quad \beta_0 = \frac{1}{b} (\alpha_0 - a m x).$$

Es wird hierdurch nach Gleichung (44)

$$\varphi(x) = \frac{1}{b} (p\alpha_0 - \Delta \cdot m x) \text{ und } \psi(x) = \frac{1}{b} \left(p\alpha_0 x - \frac{1}{2} \Delta \cdot m x^2 \right).$$

Aus Gleichung (45)

$$\eta_0 = \frac{1}{b} \left(p - \frac{\Delta \cdot m x}{\alpha_0} \right)$$

findet sich

$$x = \frac{\alpha_0}{\Delta \cdot m} (p - b \eta_0).$$

Dieser Werth ist, um die Form von L' zu bestimmen, in $\psi(x)$ einzusetzen, wodurch man nach Gleichung (39 a) erhält:

$$L'(\eta_0) = -\psi(x) = \frac{\alpha_0^2}{2b\Delta \cdot m} (b^2 \eta_0^2 - p^2).$$

Aus der Gleichung (39) $F(\eta) = -\psi(x) + \eta^2 t$ entsteht also:

$$\frac{x_0^2}{2bA.m} (b^2 \eta^2 - p^2) = -\frac{1}{b} \left(p x_0 x - \frac{1}{2} A.m x^2 \right) + \eta^2 t.$$

woraus endlich

$$\eta = \frac{p x_0 - A.m x}{\sqrt{b^2 x_0^2 - 2bA.m t}}.$$

Die Concentration α im Querschnitt x zur Zeit t wird schliesslich nach Gleichung (42) gefunden

$$\alpha = \frac{p x_0 - A.m x}{b.A} \left(p \sqrt{\frac{b^2 x_0^2 - 2A.m t}{p x_0 - A.m x}} - b \right),$$

wofür man mit Rücksicht auf $\alpha_0 = m x$ auch schreiben kann

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{p}{A} \left(x_0 - \sqrt{x_0^2 - 2 \frac{A}{b} m t} \right).$$

Entsprechend findet sich

$$\beta = \beta_0 + \frac{q}{A} \left(x_0 - \sqrt{x_0^2 - 2 \frac{A}{b} m t} \right).$$

Das Leitvermögen $\kappa = a\alpha + b\beta$ im Querschnitt x zur Zeit t berechnet sich hieraus oder im Anschluss an (36)

$$\kappa = \sqrt{x_0^2 - 2 \frac{A}{b} m t}.$$

Dasselbe ist also von x unabhängig, d. h. es bleibt über die ganze Länge constant; es nimmt aber, ein positives m vorausgesetzt, mit der Zeit, je nachdem A positiv oder negativ, d. h. je nachdem ap oder bq grösser ist, ab oder zu.

Auch $\alpha - \alpha_0$ und $\beta - \beta_0$ sind von x unabhängig, also schieben sich die beiden Concentrationszustände α und β der miteinander gemischten Lösungen jeder mit überall gleicher Geschwindigkeit fort, welche, wie man leicht sieht, für α $p/(b\kappa) = ia/\kappa$, für β $q/(a\kappa) = ib/\kappa$ beträgt. Die zweiten Ausdrücke entstehen, wenn man a , b , p , q nach (33) wieder durch die ursprünglichen Grössen ersetzt. Die Geschwindigkeiten sind also nicht constant, sondern dem jeweiligen Leitvermögen κ umgekehrt proportional.

15. Zwei verdünnte Electrolyte mit einem gemeinsamen Bestandtheil, wenn die anderen beiden von gleicher Beweglichkeit sind.

Dieser Fall würde gegeben sein, wenn etwa ein Ammonium- und ein Kaliumsalz derselben Säure, oder ein Chlorid und Jodid desselben Metalles oder auch Chlor- und Jodwasserstoff miteinander gelöst sind. Obwohl ein specieller Fall des vorigen, verlangen seine Differentialgleichungen eine andere Behandlung, denn es ist $a = b$, $p = q$, also die Determinante $ap - bq$, welche im Nenner auftritt, $= 0$.

Die Gleichungen (32a) werden jetzt

$$(46) \quad \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{p}{a^2} \frac{1}{(\alpha + \beta)^2} \left(\alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{p}{a^2} \frac{1}{(\alpha + \beta)^2} \left(\beta \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} \right) \end{cases}$$

Durch Addition erhält man nun $\partial(\alpha + \beta)/\partial t = 0$; also ist $\alpha + \beta$ von t unabhängig; in jedem Querschnitt bleibt die Concentration beider Electrolyte zusammengenommen ungeändert. Es kann also geschrieben werden

$$\alpha + \beta = \alpha_0 + \beta_0 = \omega(x).$$

Subtrahirt man die beiden Gleichungen (46) voneinander, nachdem man die obere durch α , die untere durch β dividirt hat, so findet man nach einigen Umformungen

$$(47) \quad \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{p}{a^2} \frac{1}{\omega(x)} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right).$$

Wir führen als neue Variable ϑ ein

$$(48) \quad \vartheta = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Dann ist

$$\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial x},$$

sodass aus Gleichung (47) wird

$$(49) \quad \omega(x) \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{p}{a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0.$$

Die Gleichung wird, wie man leicht verificirt, durch den Ausdruck integrirt:

$$(50) \quad \vartheta \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha}{\beta} = F \left(\int \omega(x) dx - \frac{p}{a^2} t \right).$$

Die willkürliche Function F wird aus den Grenzbedingungen gefunden, als welche wir wieder annehmen, dass für $t = 0$ $\alpha = \alpha_0$ und $\beta = \beta_0$ als Functionen von x gegeben seien. Für $t = 0$ muss sein, wenn $u = \int \omega(x) dx$ bezeichnet wird,

$$(51) \quad \frac{\alpha_0}{\beta_0} = F(u).$$

Man setze nun in (51) statt α_0/β_0 seinen nach den Anfangsbedingungen in x ausgedrückten Werth, ersetze dann aber hierin x durch den Werth, welcher sich für x aus der Gleichung

$$u = \int \omega(x) dx = \int (\alpha_0 + \beta_0) dx$$

ergiebt, welche rechts, wenn die gegebenen Anfangswerthe α_0 und β_0 eingesetzt worden sind, nur x enthält. Nunmehr ist die linke Seite von (51) nur eine Function von u und zwar eben diejenige, welche für F zu wählen ist, um den Anfangsbedingungen zu genügen. Diese Form von F , auf Gleichung (50) angewandt, giebt schliesslich α/β als Function von x und t . Da ausserdem $\alpha + \beta$ bekannt ist, können α und β einzeln gefunden werden.

Ein übersichtliches Gesetz, nach welchem die Ionenverschiebung hier stattfindet, sieht man leicht aus Gleichung (50). Wir schreiben diese Gleichung, indem wir erstens nach (33) wieder a durch $a + r$ und p durch $ia(b + r)$ oder, weil in unserem Falle $a = b$ ist, durch $ia(a + r)$ ersetzen und indem wir zweitens für $\omega(x)$ seinen Werth $\alpha + \beta$ (oder $\alpha_0 + \beta_0$) einführen,

$$(50b) \quad \frac{\alpha}{\beta} = F\left(\int (\alpha_0 + \beta_0) dx - \frac{a}{a+r} it\right).$$

Die Mischungsverhältnisse α/β der beiden Electrolyte schieben sich hiernach mit der Zeit fort. $\int (\alpha_0 + \beta_0) dx$ bedeutet nun diejenige Menge der beiden Salze zusammengenommen, welche in einer Säule der Lösung vom Querschnitt Eins auf der Strecke von $x = 0$ bis $x = x$, und zwar constant, vorhanden ist. Die Gleichung zeigt also, dass durch einen Strom von der Dichte i in der Zeit t ein in einem bestimmten Querschnitt vorhanden gewesenes Mischverhältniss um eine Strecke vorgeschoben wird, auf welcher jene Menge $= it \cdot a/(a+r)$ ist.

Bei veränderlicher Stromstärke tritt $\int i dt$ für it ein. Die Geschwindigkeit des Vorrückens von α/β in einem Quer-

schnitt, dessen Gesamtconcentration = $\alpha + \beta$ ist, beträgt

$$\frac{dx}{dt} = i \frac{a}{a+r} \frac{1}{\alpha + \beta},$$

wo der Factor i für jeden Querschnitt eine Constante ist.

$a/(a+r)$ ist wieder die Hittorf'sche Ueberführungszahl n der nicht gemeinsamen, aber von gleicher Beweglichkeit vorausgesetzten Ionen in den vorliegenden Electrolyten und würde z. B. für Kalium- und Ammonium-Chlorid, wo a und r wenig verschieden sind, nahe = $1/2$, für Kalium- und Ammonium-Acetat = $2/3$, für Mischungen aus zweien der gewöhnlichen Mineralsäuren = $1/6$ sein. (Im letzteren Falle geht die Verschiebung selbstverständlich der Stromrichtung entgegen.)

Wenn man so die Wanderung des Mischverhältnisses unschwer verfolgen kann, so wird der Vorgang ganz durchsichtig, sobald man noch erwägt, dass die *Summe* der beiden Concentrationen in jedem Querschnitt ungeändert bleibt. Ist z. B. die Gesamtconcentration $\alpha + \beta$ in allen Querschnitten dieselbe, so rückt die ganze Lösung mit der Geschwindigkeit $i \cdot n / (\alpha + \beta)$ fort.

16. Unstetigkeiten der Lösungen.

Es mögen noch einige Bemerkungen über den Fall folgen, dass verschiedene Lösungen mit scharfen Grenzen aneinander stossen, wobei der Unstetigkeit wegen die Folgerungen aus den Differentialgleichungen nicht ohne weiteres gelten.

Die Concentrationen sollen in ebenen Schichten senkrecht zur Stromrichtung vertheilt angenommen werden.

Lösung eines einzigen Electrolytes A, R .

Die Unstetigkeit besteht in einem Sprunge von einer Concentration α_1 zu α_2 .

Wenn die Beweglichkeiten a und r von der Concentration unabhängig sind, oder, was ebenfalls genügt, wenn das Hittorf'sche Wanderungsverhältniss $a/(a+r) = n$ constant ist, so wird der Strom, welcher nach § 5 unter diesen Verhältnissen in stetig vertheilten Lösungen keine Aenderungen bewirkte, auch durch die Grenzfläche ohne Wirkung hindurchfliessen. Es treten von der einen Seite gerade soviele Ionen heran, wie auf der anderen Seite abgeführt werden.

Die Geschwindigkeit der Ionen ändert sich freilich bei dem Durchtritt durch die Grenze ebenfalls unstetig, z. B. diejenige des Ions A von $i n / \alpha_1$ in $i n / \alpha_2$, Hiergegen ist aber nichts einzuwenden, solange man das Ohm'sche Gesetz auch für Electrolyte als unbeschränkt gültig ansieht; denn dasselbe besagt, dass man die Trägheit der Ionen gegen die Widerstandskräfte der electrolytischen Reibung vernachlässigt.

Ist n mit der Concentration veränderlich, so wird die Unstetigkeitsstelle durch den Strom verschoben. Es wurde für stetig veränderliche Concentrationen unter Gl. (24) bewiesen, dass ein Concentrationszustand α mit einer Geschwindigkeit $i \cdot dn/d\alpha$ (und zwar nach der positiven Stromrichtung, wenn $dn/d\alpha$ positiv ist) fortschreitet.

Aendert sich n linear mit der Concentration, sodass $dn/d\alpha$ constant ist, so verschiebt sich der ganze Zustand der Lösung mit überall gleicher Geschwindigkeit. Solange das Gefälle der Concentration einen angebbaren, wenn auch beliebig grossen Werth hat, gilt dieser Satz. Man wird denselben daher auch für eine unstetige Grenzfläche zwischen zwei Concentrationen als gültig ansehen dürfen.

Aendert sich hingegen $dn/d\alpha$ mit der Concentration α , so schreiten verschiedene Concentrationen ungleich rasch fort. Die Gefälle können während des Fortschreitens *steiler* oder *flacher* werden, je nachdem die nachfolgende oder die vorausgehende Concentration rascher vorschreitet. Im ersteren Falle können die Gefälle *bis zu Unstetigkeiten anwachsen*. Eine Strecke, auf welcher zur Zeit Null die Steilheit des Concentrationsgefälles durch $\partial\alpha/\partial x = \alpha'$ dargestellt wird, wird unstetig nach Verlauf eines (geeignet gerichteten) Stromintegrals

$$\int i dt = \frac{1}{2 h \alpha'},$$

wenn das Ueberführungsverhältniss n in seiner Abhängigkeit von der Concentration durch $n = n_0 + g \cdot \alpha + h \cdot \alpha^2$ darstellbar ist. Der Gang lässt sich bis zur Unstetigkeit leicht graphisch ermitteln. Ein Beispiel bietet Jodcadmium.

Das Fortschreiten einer Unstetigkeit verlangt eine besondere Untersuchung.

Unstetigkeiten in verdünnten Lösungen.

Insofern die Beweglichkeit eines jeden Ions hier (mit der p. 220 betrachteten Annäherung) constant, d. h. von den Concentrationen unabhängig ist, wird folgendes gelten.

a) In einem *einzelnen* gelösten Electrolyt bleiben Unstetigkeiten der Concentration in unverändertem Betrage an demselben Platze liegen.

b) Es seien *mehrere Electrolyte mit einem gemeinsamen Ion*, z. B. A, R und B, R zusammen gelöst. Nach einer mündlichen Mittheilung von Prof. Heinrich Weber in Strassburg bleibt hier der in Gl. (30a) für stetige Veränderlichkeit aufgestellte Satz, dass die Summe, welche wir als *beharrliche Function* bezeichnet haben,

$$\frac{a+r}{a} \alpha + \frac{b+r}{b} \beta,$$

an einem Punkte sich nicht mit der Zeit ändert, bestehen. Eine Unstetigkeit dieses Ausdruckes bleibt also trotz Strom an ihrem Orte in gleichem Betrage liegen. Es folgt hieraus, dass in einem Gebiet, in welchem eine Grenze ohne Hinterlassung von Unstetigkeitsstellen einfach wandern soll, der obige Ausdruck stetig verlaufen muss.

Verdünnte Lösungen, welche sich electrolytisch verdrängen.

Hr. Oliver Lodge hat zuerst den Gedanken gehabt, die Ionenwanderung durch eine sich fortschiebende scharfe Grenze zwischen zwei Lösungen sichtbar und so direct messbar zu machen. Diese interessanten Versuche sind von Hrn. Wetham weiter ausgebildet worden. Hr. Nernst hat neulich gezeigt, wie man, besonders in verdünnten Lösungen diese Wanderung weithin sichtbar demonstrieren kann.¹⁾

Wir wollen einmal die Voraussetzung machen, dass fortschreitende Grenzen scharf bleiben.

Setzen wir den gewöhnlichen Fall, dass *zwei gelöste Electrolyte A, R und B, R mit einem gemeinsamen Ion* aneinander stossen; der Strom gehe von A zu B , die Concentrationen seien α und β .

1) Lodge sowie Wetham l. c. vgl. p. 210; Nernst, Ztschr. f. Electrochemie p. 308. 1896/1897.

Damit die Lösung β durch α einfach verdrängt werde, ist nothwendig, dass die Ionen A und B gleiche Geschwindigkeiten haben. Diese Geschwindigkeiten sind nun nach (2) und (6)

$$v_A = \frac{ia}{z_a} = i \frac{a}{(a+r)\alpha}, \quad v_B = \frac{ib}{z_\beta} = i \frac{b}{(b+r)\beta}.$$

Die Forderung $v_A = v_B$ verlangt also die Beziehung

$$\frac{a+r}{a} \alpha = \frac{b+r}{b} \beta \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha}{n_A} = \frac{\beta}{n_B}$$

oder auch

$$\alpha : \beta = \frac{a}{a+r} : \frac{b}{b+r} = n_A : n_B.$$

Man sieht, dass diese Betrachtung zu derselben Bedingung führt, wie die vorige: die oft genannte *beharrliche Function* muss zu beiden Seiten der Grenze denselben Werth haben.

Ist diese Bedingung zu Anfang des Versuches nicht erfüllt, so bleibt an der ursprünglichen Grenzstelle eine Unstetigkeit bestehen und es schiebt sich ausserdem eine Grenze von da aus vor, indem sich hinter der liegenbleibenden Grenze eine Lösung von A, R entwickelt, deren Concentration $[\alpha]$ den Betrag hat

$$[\alpha] = \beta \frac{a(b+r)}{b(a+r)} \quad \text{oder auch} \quad = \beta \cdot \frac{n_A}{n_B}.$$

Stossen zwei *Electrolyte* A, R und B, S aus vier verschiedenen Ionen aneinander, so bildet der Strom zwischen beiden eine Lösung A, S , welche nun ihre Ionen nach beiden Seiten in der beschriebenen Weise weiter senden und die Nachbarn verdrängen kann. Wenn die Concentrationen von A, R und B, S nicht auswechselbar waren, so bleibt an der ursprünglichen Grenzstelle ein Sprung der Concentration der Lösung A, S .

Diese Fälle sind leicht zu übersehen.

Bemerkenswerth ist dabei noch, dass Alkali sich nicht durch eine Säure verdrängen lässt, insofern bei diesem Versuch an der Grenze sich Wasser bildet.

Auch wenn verschiedene Mischungen aus zwei *Electrolyten* A, R und B, R aneinander stossen, die zunächst auswechselbar angenommen werden mögen, d. h. so, dass $b(a+r)\alpha_1 + a(b+r)\beta_1 = b(a+r)\alpha_2 + a(b+r)\beta_2$ ist, lässt sich eine Geschwindigkeit für ein einfaches Fortschreiten der Grenze angeben, welche

dem Ionentransport und in den stetigen Theilen den Strombedingungen genügt, nämlich gleich $\varphi/x_1 x_2$, wenn x_1 und x_2 die Leitvermögen zu beiden Seiten der Grenze und φ den nach der Voraussetzung beiderseitig gleichen Ausdruck

$$i[b(a+r)\alpha + a(b+r)\beta]$$

bedeutet. Die Geschwindigkeit der Grenze würde zwischen den Geschwindigkeiten des beweglicheren und des weniger beweglichen Ions liegen.

Sind die Gemische *nicht auswechselbar*, so hilft, wie vorhin, eine liegenbleibende Grenze, welche den Sprung der beharrlichen Function festhält, und eine fortschreitende. Die Lösung $[\alpha]$, $[\beta]$ zwischen beiden wird bestimmt durch

$$[\alpha] = \alpha_1 \cdot \varphi_2 / \varphi_1 \quad \text{und} \quad [\beta] = \beta_1 \cdot \varphi_2 / \varphi_1.$$

Diese und ähnliche Fälle lassen sich, *wenn man die Voraussetzung macht, dass die Lösungen sich mit scharfen Grenzen verdrängen*, leicht construiren und die Resultate erscheinen als specielle Fälle von Folgerungen aus der Differentialgleichungen.

Ob aber die wandernden Grenzen scharf bleiben, ist eine Frage, die durch besondere Betrachtungen über die Unstetigkeitsstellen entschieden werden muss. Nach einer mir ebenfalls von Heinrich Weber mitgetheilten Betrachtung ergeben sich auch andere Möglichkeiten.

Ein Interesse, welches sich an diesen Gegenstand anknüpft, betrifft die Frage, ob alle Veränderungen, welche durch electrische Ströme in Lösungen hervorgebracht werden, durch Umkehrung des Stromes rückgängig gemacht werden können. Wenn die Concentrationsgefälle stetig sind, ist das der Fall. Bei gegebenen oder durch den Strom entstehenden Unstetigkeiten braucht es nicht der Fall zu sein.

Charlottenburg, August 1897.

(Eingegangen 9. August 1897.)