

XVII. ELEKTRISCHE ENDOSMOSE UND STRÖMUNGS-STRÖME.

Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. In fünf Bänden Herausgegeben von Prof. Dr L. Graetz. Band II, Lieferung 2; pp 366—428. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth. 1914.

A. Ältere Untersuchungen. Empirische Gesetze.

§ 1. Übersicht und Nomenklatur. Eine ganz eigenartige, von der elektrolytischen Überführung fundamental verschiedene Klasse von Erscheinungen bilden die mechanischen Bewegungen, welche an den Grenzflächen zweier Medien (in der Regel Flüssigkeit — fester Körper) durch tangential elektrische Strömung hervorgerufen werden, sowie das inverse Phänomen: die Erzeugung elektrischer Ströme durch mechanische Verschiebung zweier Medien entlang ihrer Trennungsfläche.

Da diese Erscheinungen am augenfälligsten an Flüssigkeiten auftreten, welche sich innerhalb fester Wände von großer Oberfläche, z. B. poröser Diaphragmen, befinden, und in diesem Falle seit langem als „elektrische Endosmose“ bekannt sind, erscheint es zweckmäßig, diese ganze Klasse von Erscheinungen mit dem gemeinsamen Namen elektroendosmotische oder kurz elektrosmotische Phänomene zu bezeichnen¹⁾. Sie zerfallen, je nachdem der elektrische Strom als Ursache oder als Wirkung auftritt und je nachdem die Flüssigkeit oder der feste Körper sich in Ruhe befindet, in vier Kategorien:

¹⁾ Die von manchen Autoren gebrauchten Namen: „reibungselektrische“ oder „elektrokinetische“ Vorgänge erscheinen mir weniger zweckmäßig; insbesondere beruht die sogen. Reibungselektisierung fester Körper auf einem hiervon wesentlich verschiedenen Mechanismus (siehe § 7³⁾).

Elektr. Strom bewegt:	Elektr. Strom erzeugt durch Bewegung von:	
Flüssigkeit (Elektrische Endosmose)	Flüssigkeit (Diaphragmenströme, Strömungsströme)	innerhalb ruhender fester Wände
feste Teilchen (Elektrische Kataphorese)	feste Teilchen (Kataphoretische Ströme)	innerhalb ruhender Flüssigkeit

Manche Autoren bezeichnen auch die elektrische Endosmose als „Kataphorese“; hier wird im Anschluß an Freundlich der letztere Ausdruck ausschließlich im Sinne der Überführung von in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen verwendet; dem gegenüber können die elektrische Endosmose und die Strömungsströme als elektrosmotische Erscheinungen im engeren Sinne bezeichnet werden.

I. Elektrische Endosmose.

§ 2. Elektrosmose durch Tondiaphragmen. Die elektrische Endosmose beobachtet man leicht, wenn man in ein U-Rohr, dessen Biegung mit Watte, Ton, Sand oder dgl. verstopft ist, Wasser einfüllt und von den beiden Enden her einen genügend kräftigen elektrischen Strom durchleitet. Es wird dabei das Wasser in der Richtung des positiven Stromes überführt; diese Erscheinung tritt in reinem, schlecht leitendem Wasser recht augenfällig auf, ebenso auch in Alkohol, aber nicht in stark angesäuertem Wasser. Sie ist zuerst von Reuss¹⁾ in Moskau 1809 entdeckt, dann von Porret²⁾ beobachtet worden, aber genaue Messungen hat erst Wiedemann³⁾ 1852 ausgeführt, indem er die Flüssigkeitsmengen bestimmte, welche mit Hilfe von Strömen von gemessener Stärke durch poröse Tondiaphragmen hindurch geführt werden. Die dabei übergeführten Flüssigkeitsmengen waren sehr bedeutend, einige hundertmal so groß wie die gleichzeitig an den Elektroden zersetzte Menge, so daß sie bequem gemessen werden konnten. Als Beispiel sei eine auf Wasser bezügliche Versuchsreihe angeführt, wobei die (in willkürlichem Maße gemessene) Stromstärke mit J , die pro Viertelstunde übergeführte Wassermenge mit M bezeichnet sei:

¹⁾ F. Reuss, Mém. Soc. Naturalistes Moscou. 2. 327. 1809.

²⁾ R. Porret, Gilb. Ann. 66. 272. 1816.

³⁾ G. Wiedemann, Pogg. Ann. 87. 321. 1852.

<i>J</i>	144	108	88	60	48	36	29
<i>M</i>	17·77	13·26	10·59	7·46	5·89	4·47	3·38
<i>M/J</i>	0·123	0·123	0·127	0·124	0·123	0·124	0·117

Wir sehen, daß das Verhältnis *M/J* merklich konstant blieb, und dasselbe war auch der Fall, wenn die durchlässige Oberfläche des Diaphragmas durch Bestreichen mit Harz verkleinert oder wenn dessen Dicke durch Abschaben verringert wurde. Analoge Messungen wurden an verschieden konzentrierten Lösungen von CuSO_4 vorgenommen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen spricht Wiedemann den Satz aus: „Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Tonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Stromintensität direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Tonwand unabhängig“.

Die Unabhängigkeit von letzteren Umständen läßt sich auch direkt mittelst eines von Hittorf¹⁾ konstruierten Apparates zeigen, in welchem die Differenz der durch zwei Diaphragmen von verschiedener Dicke (oder Oberfläche) übergeführten Flüssigkeitsmengen zum Vorschein kommen würde, falls eine solche bestünde.

Der Quotient *M/J* (auch Wiedemannsche Zahl genannt) erweist sich dagegen in hohem Grade abhängig von der Natur der angewendeten Flüssigkeit, sowie des Diaphragmas. Dabei treten nicht nur große quantitative Unterschiede auf, sondern in einigen Fällen²⁾ wurde auch eine Fortführung im umgekehrten Sinne (negative Elektromose) beobachtet. Wiedemanns Versuche mit Salzlösungen verschiedener Konzentration schienen auf eine angenäherte umgekehrte Proportionalität jenes Quotienten mit dem Salzgehalt hinzudeuten.

§ 3. Elektromotischer Druck bei Diaphragmen. Um diesbezüglich genauere Ergebnisse zu erhalten, beobachtete Wiedemann in der Folge an Stelle der elektromotischen Überführung den dieselbe kompensierenden hydrostatischen Druck. Es war nämlich voranzusehen, daß dieser ein direktes Maß für die elektromotische Kraft sein werde, während die übergeführte Flüssigkeitsmenge überdies von dem Werte des Zähigkeitskoeffizienten abhängen

¹⁾ W. Hittorf, Pogg. Ann. 98. 8. 1856.

²⁾ z. B. H. Munk, Archiv f. Physiol. 1873. pp. 241, 505. — G. Gore, Proc. Roy. Soc. 31. 253. 1880. — G. Quincke, Pogg. Ann. 113. 513. 1861.

muß. Es wurde also das Gefäß, in welches die Flüssigkeit durch die Elektromose übergeführt wird, geschlossen und mit einem Quecksilbermanometer verbunden; der Quecksilbermaniskus stieg dann bei Einleitung des Stromes, bis ein Druck erreicht wurde, dessen Höhe von der Stromstärke, den Dimensionen des Diaphragmas und der Konzentration der Lösung abhing. Es handelte sich um die Abhängigkeit dieses elektromotischen Druckes *P* von den genannten Faktoren. Die Versuche Wiedemanns mit CuSO_4 -Lösungen ergaben diesbezüglich:

1. Proportionalität des Druckes *P* mit der Stromstärke *J*; beispielsweise bei Verwendung einer 19% Lösung:

<i>J</i>	128	109	97	78	65·3	58·3	45	26·5	13
<i>P</i>	176·5	147·5	132·5	100·5	89·0	80·5	61·0	37·5	19·5
<i>P/J</i>	1·38	1·35	1·37	1·38	1·36	1·38	1·36	1·41	1·36

2. Umgekehrte Proportionalität mit der freien Oberfläche Ω des Tondiaphragmas, z. B. (wenn die ursprüngliche Oberfläche als Einheit angenommen wurde):

Ω	1·00	0·70	0·40	0·20
<i>P/J</i>	1·37	1·80	3·42	6·00
$\Omega P/J$	1·37	1·26	1·37	1·20

3. Proportionalität mit der Dicke *d* desselben:

<i>d</i>	8·00	4·00	1·70—2·00 mm
<i>PJ</i>	3·30	1·62	0·73
<i>P/Jd</i>	0·41	0·40	0·43—0·36

4. Angenäherte Proportionalität mit dem spezifischen Widerstand σ der CuSO_4 -Lösung:

Prozentgehalt	16·25	9·22	6·60	3·40	1·80
σ	18·00	27·00	32·50	55·30	100·00
<i>P/J</i>	1·35	1·98	2·44	3·79	6·80
<i>P/Jσ</i>	7·50	7·33	7·50	6·83	6·80

Die von Wiedemann erhaltenen Resultate lassen sich also in der angenäherten Formel zusammenfassen:

$$P = c \frac{Jd\sigma}{\Omega} \quad (1)$$

(wo *c* eine Konstante bedeutet), oder da $Jd\sigma/\Omega$ nach Ohms Gesetz der Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ zu beiden Seiten des Diaphragmas proportional ist:

$$P = c(V_1 - V_2) \quad (2)$$

Mithin wäre der elektromotische Druck für Lösungen verschiedener Konzentration (angenähert) der Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ proportional, unabhängig von den näheren Versuchsumständen.

Genauere Messungen derselben Art sind später von Freund¹⁾ ausgeführt worden, und zwar insbesondere zum Zweck näherer Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Lösung. Da sich nämlich die Konzentration der beiderseitigen Elektrolyten infolge des Stromdurchganges verändert, hat Freund sowohl die Konzentration p (in Gewichtsprozenten ausgedrückt) wie auch die Leitfähigkeit, und zwar sowohl vor Beginn des Versuches, wie auch nach demselben in dem inneren (kathodischen) und in dem äußeren (anodischen) Gefäß gemessen und dabei auch auf die Versuchstemperatur, welche eine ziemlich bedeutende Rolle spielt, geachtet. Als Beispiel sei eine Reihe von Resultaten, nach dem Prozentgehalt geordnet, wiedergegeben, welche sich auf CuSO_4 -Lösungen bei einer Temperatur von 15.0 bis 16.1° beziehen. Dabei bezeichnen i und a die auf das innere resp. äußere Gefäß bezüglichen Werte:

J (Amp.)	P (mm)	p_i	p_a	$\frac{1}{\sigma_i} \cdot 10^8$	$\frac{1}{\sigma_a} \cdot 10^8$	$\frac{P}{J\sigma_i} \cdot 10^6$	$\frac{P}{J\sigma_a} \cdot 10^6$
0.650	59.4	24.4	25.7	448	440	409	402
0.629	58.1	19.6	20.2	421	426	383	393
0.642	57.6	19.6	20.3	420	426	377	383
0.648	54.0	19.2	20.7	426	438	355	365
0.603	52.3	14.5	15.4	367	377	318	327
0.571	46.8	13.6	14.8	357	375	293	307
0.515	52.2	10.7	10.5	306	301	333	305
0.465	48.6	9.50	10.6	276	298	289	312
0.356	53.4	5.43	5.81	181	190	272	285
0.377	54.5	5.38	6.12	182	201	262	290
0.190	52.9	1.72	1.99	66.3	76.3	186	213

Diese Messungen beweisen, daß die von Wiedemann vermutete angenäherte Proportionalität des Druckes mit dem spezifischen Widerstand der Lösungen kein allgemeines Gesetz ist; zwar erweist sich der Koeffizient c der Formel (1) für CuSO_4 -Lösungen einigermaßen konstant, nimmt jedoch für ZnSO_4 -Lösungen mit wachsender Konzentration zu; für $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ nimmt er bedeutend ab. Dies gilt sowohl wenn die innere als auch wenn die äußere Konzentration als maßgebend betrachtet wird; dabei zeigt sich, daß

¹⁾ C. Freund, Wied. Ann. 7. 53. 1879.

für starke Konzentrationen zwischen den Lösungen verschiedener Salze große Unterschiede im Werte jenes Koeffizienten bestehen, daß aber die Unterschiede mit zunehmender Verdünnung abnehmen.

Im übrigen sind auch die Messungen von Freund zur Ableitung genauer Zahlenwerte nicht geeignet, da für die Endosmose die Konzentration in unmittelbarer Umgebung des Diaphragmas maßgebend sein muß, welche weder mit den i - noch mit den a -Werten identisch ist. In dieser Hinsicht wären jene Versuche wohl einer Verbesserung fähig. Auch müßte bei der Berechnung noch eine Fehlerquelle in Betracht gezogen werden, auf welche van der Ven¹⁾ aufmerksam gemacht hat, nämlich die Differenz des hydrostatischen Druckes im inneren und äußeren Raume infolge verschiedener Konzentration der beiden Flüssigkeitssäulen.

Weitere Versuche über derartige Erscheinungen siehe §§ 27, 28, 40, 42, 45, 49–53.

§ 4 Flüssigkeitsbewegung in Kapillarröhren bei Entladung von Leydener Flaschen. Einen bedeutenden Fortschritt in der Erkenntnis des Mechanismus dieser Phänomene stellen die Versuche von Quincke²⁾ dar und diese haben zur Aufklärung der ganzen Erscheinung wesentlich beigetragen. Um nämlich genauer definierte Versuchsbedingungen zu erzielen, benutzte Quincke an Stelle des Tondiaphragmas gläserne Kapillarröhren und stellte fest, daß auch in diesen eine Überführung, resp. ein elektromotischer Druck auftritt, ebenso wie bei Diaphragmen; nur mußte er hierbei erheblich höhere Potentialdifferenzen anwenden, um merkliche Wirkungen zu erzielen.

Um quantitative Messungen anzustellen, verband Quincke eine unter geringem Winkel zur Horizontalebene geneigte Kapillare, in welche an drei Stellen als Elektroden dienende Platindrähte eingeschmolzen waren, mittels eines U-förmigen Verbindungsstückes mit einem weiteren Gefäß, in welches Flüssigkeit zu passender Höhe eingefüllt wurde. Sobald zwischen den Elektroden die Entladung von Leydener Flaschen eingeleitet wurde, trat eine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare ein (und zwar im Sinne der Stromrichtung, falls Wasser angewendet wurde), deren Größe mikroskopisch gemessen wurde.

¹⁾ E. van d. Ven, Arch. d. Musée Teyler. 8. 93, 199, 363, 489. 1902/03; 9. 97, 217, 573. 1904/05; 10. 85, 433. 1907; 11. 185. 1908.

²⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. 113. 513. 1861.

Als Beispiel sei folgende Messungsreihe angeführt, in welcher Wasser in einer Kapillare von der inneren Weite 0.9 mm, Länge 200 mm, Neigungswinkel $5^{\circ} 43' 5''$ verwendet wurde. Darin bedeutet q die Anzahl der Funken der Laneschen Maßflasche, welche ein Maß der durchgesandten Elektrizitätsmenge bildet, Δh ist die Verschiebung (1 Skalenteil = 0.0437 mm), $-\Delta h$ die bei Kommutierung der Entladung stattfindende Verschiebung. In der letzten Zeile sind die unter Annahme der Proportionalität von Δh zu q berechneten Werte angegeben.

q	60	40	30	20	10	5
Δh	48.8	34.5	23.9	14.3	7.5	4.1
$-\Delta h$	-47.0	-32.1	-22.2	-14.8	-7.3	-3.5
Δh ber.	47.3	31.5	23.6	15.8	7.9	3.9

Es folgt also, daß die Verschiebung des Meniskus proportional ist der durch die Flüssigkeit geleiteten Elektrizitätsmenge.

Ferner wurde die vom Strom durchflossene Länge der Röhre variiert, indem die Entladung zwischen je zwei der drei eingeschmolzenen Elektroden hindurchgeleitet wurde; dies ergab Proportionalität der Verschiebung zur Länge der stromdurchflossenen Flüssigkeitssäule.

Versuche mit einem aus zwei Teilen von verschiedenem Querschnitt zusammengesetzten Rohr zeigten, daß die Verschiebung viel größer ist bei kleinerem Querschnitt; ebenso nahm dieselbe bedeutend zu, als der Querschnitt durch Einschieben eines dünnen Glasstäbchens verengert wurde.

Die Größe der Verschiebung war übrigens in hohem Grade von der Reinheit der Röhre und des Wassers abhängig; sie nahm mit der Zeit ab, während die Leitfähigkeit des Wassers durch Auflösung des Glases wuchs. Ebenso bewirkte Vermehrung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Säuren oder Salzen eine Abnahme der Verschiebung (in roher Annäherung umgekehrt proportional der Leitfähigkeit). Dagegen war dieselbe für Alkohol größer als für Wasser.

§ 5. Steighöhen in Kapillaren. Ein Faktor, welcher bei diesen Versuchen komplizierend mitwirkt, ist die zeitliche Veränderung der Verschiebung und ein gewisser Einfluß der Dauer der Entladung. Unabhängig hiervon sind die mit Benutzung konstanter galvanischer Ketten angestellten Versuche, welche genauere, in einigen Einzelheiten etwas abweichende Resultate lieferten. Sie lassen

sich dahin zusammenfassen, daß die dem elektromotischen Druck entsprechende Steighöhe proportional ist der angewendeten elektromotorischen Kraft, ohne Rücksicht auf die Länge der Flüssigkeitssäule, und umgekehrt proportional dem Querschnitt der stromdurchflossenen Röhre. In der nachfolgenden Tabelle, in welcher L die wirksame Röhrenlänge, r den Röhrenradius (beides in mm), ϕ den Neigungswinkel, n die Anzahl der benutzten Grove-Elemente, Δh die Verschiebung in Skalenteilen bezeichnet, gibt sich dieses Gesetz in der angenäherten Konstanz des Ausdrucks:

$$b = 0.0437 \cdot \frac{r^2}{n} \Delta h \sin \phi \quad (3)$$

zu erkennen, welcher die Niveaudifferenz bedeutet, die ein Grove-Element (= 1.91 Volt) in einer Röhre von 1 mm Radius hervorrufen würde.

L	$2r$	ϕ	n	Δh	$b \cdot 10^4$
96	0.376	$9^{\circ} 6' 5''$	81	20.15	0.607
96	0.376	$8^{\circ} 52' 8''$	78	19.51	0.595
96	0.376	$8^{\circ} 49' 7''$	78	18.07	0.555
100	0.897	$4^{\circ} 26' 5''$	78	7.33	0.640
100	0.897	$5^{\circ} 14'$	78	5.85	0.601
100	0.897	$5^{\circ} 26' 5''$	80	5.87	0.597
305	1.775	$8^{\circ} 49' 7''$	78	0.94	0.644
230	1.885	$2^{\circ} 38' 5''$	78	2.38	0.549
230	1.990	$2^{\circ} 38' 5''$	78	2.31	0.590

Somit betrug die Konstante b im Mittel für Wasser in Glasröhren $b = 0.0000597$, für eine innen mit Schellack überzogene Röhre $b = 0.0000792$, für eine innen versilberte Röhre $b = 0.0000545$ bis 0.0000384 . Bei Säurezusatz nimmt die Steighöhe ab, jedoch in viel geringerem Grade als bei den im § 4 erwähnten Versuchen; wenn die Leitfähigkeit des Wassers durch Auflösung des Glases auf das 20fache gestiegen war, blieb die Steighöhe wenig verändert. Für absoluten Alkohol in Glasröhren war $b = 0.0000341$; derselbe wurde ebenfalls im Sinne des positiven Stromes übergeführt; eine gewisse stark verunreinigte Sorte Alkohol zeigte jedoch Überführung im entgegengesetzten Sinne, die oben dargelegten Gesetzmäßigkeiten blieben aber auch für diese Flüssigkeit gültig.

Ebenso zeigte auch Terpentinöl in Glasröhren, wie auch in solchen, welche mit Schellack überzogen waren, negative Überführung,

dagegen positive in einer mit Schwefel ausgekleideten Röhre. Schwefelkohlenstoff wurde meist positiv, in einer bestimmten Sorte von Glas negativ übergeführt, bei Quecksilber war selbst in den engsten Röhren keine Bewegung zu konstatieren, ebenso zeigten Äther, Steinöl, Knochenöl keine bestimmt definierbare Wirkung.

Später wurde ein Teil der Versuche Quinckes von Terschschin¹⁾ mittels eines ganz ähnlichen Apparates mit größerer Präzision wiederholt, und es wurde abermals die Unabhängigkeit der Größe b von der Röhrenlänge und von der Potentialdifferenz konstatiert. Dabei ergaben sich für eine Flintglasröhre nachfolgende Werte (bezogen auf Grove-Elemente): Wasser $b = 0.0,535$; Methylalkohol $b = 0.0,244$; Äthylalkohol $b = 0.0,165$. Weitere Versuche siehe § 46.

II. Kataphorese.

§ 6. Transport suspendierter Teilchen. Die zweite Kategorie der hierher gehörigen Erscheinungen, die Überführung fester, in einer Flüssigkeit suspendierter Teilchen infolge Durchganges des elektrischen Stromes, ist ebenfalls von Reuss l. c., und zwar an Tonteilchen in Wasser entdeckt worden. Ähnliche Beobachtungen machten später Faraday an Gewebefasern, ferner mit Benutzung des Mikroskops Heidenhain an Chlorophyllkörnern, E. du Bois Reymond an Stärkekörnchen, Jürgensen an Carmin, Stärkekörnchen usw.²⁾

Genauere Untersuchungen hat Quincke angestellt, indem er in den Überführungsapparat (l. c. § 5) Wasser mit suspendierten Stärkekörnchen brachte, das Rohr mit Wachs verschloß und Ströme von Elektrisiermaschinen, galvanischen Ketten oder Entladungen von Leydener Flaschen hindurchleitete. Dabei konstatierte Quincke eine zweifache Bewegungsart der Teilchen, indem die in der Mitte befindlichen in der Richtung zur Anode, die der Röhrenwand nahen in der Richtung zur Kathode hin wanderten. Er erklärte dies ganz richtig als Superposition der Eigenbewegung der Teilchen und der elektrosmotischen Strömungen im Innern der Flüssigkeit, wel-

che die angegebene Richtung haben müssen. Bei stärkeren Strömen wanderten alle Teilchen gegen die Anode zu. Ebenso wie Stärkekörner verhielten sich in Wasser sämtliche anderen untersuchten Substanzen: Pt, Au, Cu, Fe, Graphit, Quarz, Feldspat, Braunstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Ton, Porzellanerde, Schwefel, Seide, Baumwolle, Lycopodium, Carmin, Papier, Federkiel, Elfenbein Tröpfchen von Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Bläschen von Luft, CO_2 , O_2 , H_2 , C_2H_4 . Wurden dieselben jedoch in Terpentinöl suspendiert untersucht, so zeigte nur Schwefel anodische Wanderungsrichtung, während die übrigen untersuchten Stoffe sich gegen die Kathode zu bewegten. Quantitative Messungen wurden mit Hilfe eines Okularmikrometers und eines Chronometers an einem nahe der Röhrenachse in einer 1.89 mm weiten Kapillare befindlichen Lycopodiumteilchen in Wasser angestellt; dieselben ergaben Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Stromintensität (unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule und der angewendeten elektromotorischen Kraft). Dies illustriert die nachstehende Beobachtungsreihe, in welcher T die zum Durchlaufen von fünf Skalenteilen erforderliche Zeit angibt, falls durch n Grovesche Elemente innerhalb der Röhre von der Länge L ein Strom J erzeugt wird.

L	n	J	T	$JT \cdot 10^{-2}$
460	32	40.4	53.3	21.6
230	32	99.8	23.5	23.5
460	77	115.7	20.5	23.8
230	77	298.1	8.2	24.5

Das Produkt JT ist also merklich konstant. Bei Anwendung der Entladungen von Leydener Flaschen war der von den Teilchen zurückgelegte Weg proportional der durchgeleiteten Elektrizitätsmenge, unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule¹⁾.

¹⁾ Manche Autoren sehen auch die von verschiedenen Beobachtern untersuchten, zur Darstellung elektrischer Kraftlinien verwendbaren Figuren, welche in Suspensionen verschiedener Pulver in Terpentinöl u. dergl. zwischen eingetauchten Elektroden entstehen, als eine mit der Kataphorese zusammenhängende Erscheinung an. Hierbei können wohl auch elektrostatische Kräfte (infolge Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten) in Frage kommen. Eine andere Erklärungsweise, experimentelle Details sowie Literaturzusammenstellung siehe M. Seddig, Ann. d. Phys. 11. 816. 1903; Dissert. Marburg 1902.

¹⁾ S. Terschschin, Wied. Ann. 32. 333. 1887.

²⁾ M. Faraday, Exp. Res., Nr. 1562. 1838. — E. Heidenhain u. Jürgensen, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1860. p. 573. — E. du Bois-Reymond, Berl. Ber. 1860. p. 895.

III. Strömungsströme.

§ 7. Diaphragmenströme. Gehen wir nun zu der inversen Erscheinung über, welche auf der Erregung von Potentialdifferenzen und damit von „Strömungsströmen“ infolge Strömens einer Flüssigkeit entlang fester Wände beruht und insbesondere beim Durchfluß durch enge Kanäle (Diaphragmen oder Kapillarröhren) zum Vorschein kommt.

Diese Erscheinung hat Quincke¹⁾ entdeckt. Er verwendete Tonplatten, welche zwischen eben abgeschliffenen Glasröhren eingekittet waren, oder auch Diaphragmen, welche aus verschiedenen in Glasröhren fest eingestampften Pulvern bestanden, und konstatierte, daß zwischen Platinelektroden, zu beiden Seiten derselben, eine galvanometrisch meßbare Potentialdifferenz entstand, sobald Wasser durch das Diaphragma hindurchgepreßt wurde. Die Richtung des elektrischen Stromes stimmte mit der Strömungsrichtung des Wassers überein (so daß also die Anode sich unter niederem, die Kathode unter höherem Druck befand). Als Materialien zur Herstellung der Diaphragmen wurden verwendet: Seidenzeug, Leinwand, Elfenbeinspäne, Glaspulver, Sand, Holzspäne, Schwefel, gebrannter Ton, Talk, Graphit, Bunsensche Kohle, Platinschwamm, Eisenfeile.

Bei Veränderung des hydrostatischen Druckes ergab sich Proportionalität der elektromotorischen Kraft (und der durchgeflossenen Wassermenge) mit dem wirksamen Drucke. Anwendung zweier verschieden dicker Tonplatten (1·025 mm und 4·682 mm Dicke), sowie Veränderung der freien Oberfläche der Tondiaphragmen zeigte weiter, daß diese Umstände die Größe der elektromotorischen Kraft nicht beeinflussen. Es ist somit die der Druckdifferenz einer Atmosphäre entsprechende elektromotorische Kraft eine von der Bauart des Diaphragmas ganz unabhängige Konstante, welche nur von der Substanz derselben und von der Natur der Flüssigkeit abhängt. Dieselbe würde den Messungen von Quincke zufolge betragen für reines Wasser und:

Schwefel	Quarz-	Schellack-	Seide	Geb.	Asbest	Porzellan	Elfenbein	Tierische
	sand	pulver		Ton				Blase
40·9	6·9	3·7	1·3	0·40	0·25	0·22	0·084	0·017 Volt

¹⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. 107. 1. 1859; 110. 38. 1860.

Die Zahlen können übrigens nur zu beiläufiger Orientierung dienen, da die Werte in hohem Grade von der Reinheit des Wassers abhängen. Zusatz von Salz oder Säure vermindert die Wirkung, Zusatz von Alkohol vermehrt dieselbe.

§ 8. Strömungsströme in Kapillaren. Daß analoge Strömungsströme in gläsernen Kapillaren beim Durchpressen von Wasser auftreten, ist zuerst von Zöllner¹⁾ nachgewiesen worden. Seine Messungen, wie auch diejenigen von Edlund²⁾ dürften jedoch von der Polarisation erheblich beeinflusst sein. Frei von diesem Übelstande sind die Messungen, welche Haga³⁾ und Clark⁴⁾ mit Hilfe des Quadrantenelektrometers ausführten.

Haga benutzte enge Kapillaren unter Drucken, für welche das Poiseuillesche Durchflußgesetz gültig war; dabei ergab sich die Potentialdifferenz E (in willkürlichem Maß: 1 Einheit = 0·017 Volt) proportional dem Druck P (in Millimeter Hg) und unabhängig von der Länge der Röhre L , wie das beispielsweise folgende Versuchsreihe an einer Röhre von 0·348 mm Radius zeigt:

L	402 mm			252 mm	
P	156·5	84·0	120·0	77·6	146·9
E	40·3	20·5	29·1	19·4	36·5
$\frac{100 E}{P}$	25·7	24·5	24·3	25·0	24·4

Die Werte des Verhältnisses E/P waren jedoch bei verschiedenen Röhren verschieden (ohne daß übrigens eine Abhängigkeit von der Röhrenweite klar hervorgetreten wäre). So betrugen sie im Mittel für die untersuchten Röhren, welche Radien r (in Millimeter) besaßen:

r	0·152	0·327	0·335	0·348
E/P	39·4	45·3	43·8	24·8

Die Versuche von Clark waren mit teilweise weiteren Röhren und mit erheblich größerem Druck, nämlich dem 1·69 Atm. betragenden Wasserleitungsdruck, angestellt. Die nachstehende Tabelle enthält die hierbei erhaltenen Werte für E (in Daniells), nebst

¹⁾ F. Zöllner, Pogg. Ann. 148. 640. 1873.

²⁾ E. Edlund, Pogg. Ann. 156. 251. 1875; Wied. Ann. 1. 184. 1877; 3. 489. 1878; 8. 127. 1879; 9. 95. 1880. — Siehe auch die Kritik seitens Dorn, l. c. § 26.

³⁾ H. Haga, Wied. Ann. 2. 326. 1877; 5. 287. 1878.

⁴⁾ J. W. Clark, Wied. Ann. 2. 335. 1877.

dem Radius, bzw. im Falle elliptischen Querschnittes, der Halbachsen desselben (in mm), Länge L und pro Minute durchströmender Wassermenge Q (in cm^3):

r	L	Q	E
0.069 }	308	1.81	1.71
0.149 }			
0.148 }			
0.121 }	226	5.0	1.57
0.218 }			
0.218 }			
0.346 }	215	16.7	1.68
0.398 }			
0.522 }			
0.706 }	112	199	1.46
0.706 }			
0.706 }			
0.706 }	142	155	1.18
0.706 }			
0.706 }			
0.706 }	204	490	1.45
0.706 }			
0.706 }			
0.706 }	225	995	1.07
0.706 }			
0.706 }			
3.83	385	24147	0.21

In allen diesen Versuchen ist es übrigens sehr schwierig, konstante Werte zu erzielen, da unmerkliche Verunreinigungen des Wassers oder der Röhren große Unterschiede bedingen und auch mit der Zeit, wohl infolge Auflösung des Glases, eine Abnahme der Wirkung eintritt. Wurde die Glasröhre innen mit Schellack oder Fett bedeckt, so ergaben sich höhere Werte, bei Versilberung dagegen geringere. Weitere Versuche über Strömungsströme §§ 26, 30, 33, 53.

B. Doppelschicht-Theorie.

Formale Gesetze der elektromotischen Erscheinungen.

I. Helmholtz' Berechnung für Kapillarröhren.

§ 9. Allgemeine Begründung der Doppelschicht-Theorie. Wiedemann war anfänglich der Ansicht, daß die elektrische Endosmose eine direkte Wirkung des Stromes sei, indem derselbe mechanische, an den Volumelementen der Flüssigkeit angreifende Kräfte hervorbringt, aus deren Zusammensetzung der elektromotische Druck resultiert. Diese Auffassung ward infolge der Erkenntnis des spezifischen Einflusses des Materials der festen, die Flüssigkeit begrenzenden Wände unhaltbar; auch würde sie bei konstanter elektromotorischer Kraft Unabhängigkeit des elektromotischen Druckes vom Querschnitt bedingen, während derselbe nach Quincke dem Querschnitt verkehrt proportional ist.

Quincke¹⁾ erkannte die Elektromose und die Strömungs-

¹⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. 113. 583. 1861.

ströme als zusammengehörige inverse Phänomene und gab eine Erklärung derselben auf Grund der Annahme einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und fester Wand. Nimmt man nämlich an, daß die positive Belegung der Doppelschicht in die Flüssigkeit falle, die negative in den festen Körper, so wird die positiv geladene Flüssigkeitsschicht bei Existenz eines tangentialen Potentialgefälles längs der Oberfläche in der Richtung desselben verschoben werden und wird so die übrige Flüssigkeit infolge der inneren Reibung nach sich ziehen. Der elektrische Strom übt demnach keine Volumwirkung aus, sondern er zieht die Flüssigkeit gleichsam an der Haut mit, und zwar gegen die Kathode oder Anode hin, je nachdem der in die Flüssigkeit fallende Teil der Doppelschicht positives oder negatives Zeichen hat.

Umgekehrt muß eine Flüssigkeitsströmung offenbar auch eine Elektrizitätsströmung hervorrufen, indem sie eine Verschiebung der den Wänden anliegenden geladenen Schichten mit sich bringt.

§ 10. Mathematische Formulierung für Kapillarröhren durch Helmholtz. Diese Theorie wurde von Helmholtz¹⁾ in eine präzise mathematische Form gebracht, wodurch eine quantitative Vergleichung mit den Versuchsergebnissen ermöglicht wurde. Helmholtz' Theorie bezieht sich auf zylindrische Röhren, welche von einem ihrer Länge nach gerichteten elektrischen Strome durchflossen werden.

Dabei setzt die Berechnungsweise von Helmholtz voraus:

1. daß die hydrodynamischen Gleichungen für zähe Flüssigkeiten nicht nur für das Innere der Flüssigkeit, sondern auch für den ganzen Bereich der Doppelschicht gültig sind.

2. daß nur eine lamellare Flüssigkeitsbewegung stattfinden kann, d. h. daß die Strömungslinien parallel der Achse seien, was bekanntlich unter gewissen, von Reynolds²⁾ präzisierten Bedingungen in Kapillarröhren der Fall ist.

3. daß sich das äußere Potentialgefälle über das Potentialgefälle der Doppelschicht einfach superponiert.

Bezeichnen wir mit ϕ das elektrische Potential im Falle, daß sich die Flüssigkeit in Ruhe befindet; dann ist ϕ im ganzen Inneren

¹⁾ H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. 337. 1879; Ges. Abh. I. p. 855. 1882; in letzterer Redaktion sind einige Versehen korrigiert.

²⁾ O. Reynolds, Phil. Trans. 174. 935. 1883.

derselben konstant, gleich ϕ_i , und nur im Bereich der Doppelschicht erfährt es eine rapide Änderung, so daß der Wert ϕ_a an der festen Wand von ϕ_i merklich verschieden ist. Das äußere, den konstanten elektrischen Strom in der Richtung der X-Achse hervorrufoende Potential wird gleich $-\iota\sigma x$, wenn ι die Stromdichte $= J/Q$ und σ den spezifischen Widerstand bedeutet; somit erhalten wir das gesamte Potential U durch Superposition:

$$U = \phi - \iota\sigma x \quad (4)$$

Die hydrodynamischen Grundgleichungen nehmen in unserem Falle die Form an:

$$X - \frac{\partial p}{\partial x} = -\eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = -\eta \Delta^2 u \quad (5)$$

wenn wir nur eine lamellare Strömung in der Richtung der X-Achse zulassen. Dabei bezeichnet η den Zähigkeitskoeffizienten und X die infolge des äußeren Potentialgefälles auf elektrisch geladene Flüssigkeitsteilchen wirkende Kraft; dieselbe ist gleich dem Produkt aus deren elektrischer Volumdichte ϵ und dem Potentialgefälle, somit $X = \epsilon \iota \sigma$.

Unter Benutzung der Poissonschen Gleichung:

$$\Delta^2 U = -4\pi\epsilon \quad (6)$$

und unter Berücksichtigung der Relation

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P}{L}$$

wo P die an den Enden der Röhre L wirkende Druckdifferenz bezeichnet, erhält man somit die Grundgleichung:

$$\frac{\iota\sigma}{4\pi} \Delta^2 U + \frac{P}{L} = \eta \Delta^2 u \quad (7)$$

Hierzu kommt noch die Grenzbedingung für die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Wand. Helmholtz läßt der Allgemeinheit wegen die Möglichkeit eines Gleitens der Flüssigkeit längs der festen Wand zu und setzt die Geschwindigkeit an der Grenze

$$\bar{u} = \zeta \frac{\partial u}{\partial N} \quad (8)$$

wo ζ den Gleitungskoeffizienten, N die nach innen gezogene Normale bedeutet; in den Anwendungen nimmt er jedoch an, daß die

ser Koeffizient gleich Null ist, das heißt, daß die äußerste Flüssigkeitsschicht an der festen Wand haftet, was bei den gewöhnlichen Strömungserscheinungen von Flüssigkeiten in Kapillarröhren heute als sicher erwiesene Tatsache gilt. Wenn wir dies zur Vereinfachung von vornherein einführen, so gestaltet sich die weitere Rechnung folgendermaßen.

Die Geschwindigkeit u läßt sich in zwei Teile zerlegen:

$$u = u_0 + u_1 \text{ so daß: } \frac{P}{L} = \eta \Delta^2 u_0$$

$$\frac{\iota\sigma}{4\pi} \Delta^2 U = \eta \Delta^2 u_1$$

wobei an der Wand die Grenzbedingung gilt:

$$\bar{u}_1 = \bar{u}_2 = 0.$$

Die Bewegung u_0 ist somit die gewöhnliche, in einer zähen Flüssigkeit unter dem Einfluß eines hydrostatischen Druckgefälles P/L vor sich gehende Flüssigkeitsströmung, welche dem Poiseuilleschen Gesetz gehorcht. Die Bewegung u_1 ist die durch das elektrische Potentialgefälle allein hervorbrachte Strömung; beide superponieren sich einfach.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$u_1 = \frac{\iota\sigma}{4\pi\eta} U + F(x) + C$$

wo F eine beliebige Funktion von x bedeutet. Es wäre von vornherein allerdings möglich, noch eine beliebige Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta^2 u_1 = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) u_1 = 0$$

hinzuzufügen; da aber u_1 an der Wand gleich Null ist, das Potential U daselbst (bei gegebenem x) einen von y und z unabhängigen Wert hat, so folgt aus einem bekannten Satz der Potentialtheorie, daß jene Lösung eine Konstante sein muß; sie ist also schon in C mit einbegriffen. Nun muß aber die Geschwindigkeit u_1 gemäß Voraussetzung (2) von x unabhängig sein; hierdurch bestimmt sich die Funktion

$$F(x) = \frac{\iota^2 \sigma^2}{4\pi\eta} x$$

und es bleibt:

$$u_1 = \frac{i\sigma}{4\pi\eta} \phi + C$$

Bezeichnen wir mit ϕ_a wie früher den Wert des Potentials an der Wandoberfläche, so bestimmt sich die Konstante C aus der Bedingung, daß die Flüssigkeit an der Wand unbeweglich haftet:

$$C = -\frac{i\sigma}{4\pi\eta} \phi_a$$

Somit erhalten wir mit Rücksicht auf das in Voraussetzung (3) Gesagte die allgemein für das Innere von Kapillarröhren gültige Formel:

$$u = u_0 + \frac{i\sigma}{4\pi\eta} (\phi_i - \phi_a) \quad (9)$$

Bei Berücksichtigung der Gleitung ergibt sich nach Helmholtz in analoger Weise:

$$u = u_0 + \frac{i\sigma}{4\pi\eta} \left(\phi_i - \phi_a + \zeta \frac{\partial \phi}{\partial N} \right) \quad (10)$$

Diese Formeln, im Verein mit den bekannten Formeln für die Bewegung u_0 einer zähen Flüssigkeit in Kapillarröhren, stellen die Helmholtzsche Theorie der Elektromose dar.

§ 11. Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante. Bevor wir jedoch mit Helmholtz zur Vergleichung derselben mit dem Beobachtungsmaterial übergehen, bemerken wir vor allem, daß in dieser Ableitung, wie auch in fast allen späteren hierauf gestützten Arbeiten, ein Versehen zu korrigieren ist, welches erst von Pellat¹⁾ bemerkt worden ist und welches, wie wir sehen werden, erhebliche Folgen nach sich gezogen hat. Hat nämlich die Flüssigkeit eine von Eins verschiedene Dielektrizitätskonstante K , so nimmt bekanntlich die Poissonsche Gleichung (6) die Form an:

$$K\Delta^2 U = -4\pi e. \quad (12)$$

Allerdings könnte es zweifelhaft erscheinen, ob K in den Grenzschichten noch als konstant und gleich dem im Innern gültigen Wert angesehen werden darf; aber wenn man mit Helmholtz den Zähigkeitskoeffizienten η als konstant ansieht, muß man dies

¹⁾ Siehe J. Perrin, Journ. Chim. phys. 2. 607. 1904.

wohl auch für K gelten lassen. Die Rechnung bleibt sonst unverändert, nur erhält man schließlich an Stelle von (9) die Schlussformel:

$$u = u_0 + \frac{i\sigma K}{4\pi\eta} (\phi_i - \phi_a). \quad (13)$$

Im folgenden werden wir sämtliche Formeln schon in dieser berechtigten Gestalt, mit Einführung des Faktors K gebrauchen und dementsprechend die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte von $(\phi_i - \phi_a)$ korrigieren.

§ 12. Anwendung auf Elektromose. Aus dieser Formel folgen die Erscheinungen des elektromotischen Flüssigkeitstransports, wenn der hydrostatische Überdruck P gleich Null gesetzt wird. Da in diesem Falle u_0 verschwindet, folgt für die gesamte pro Zeiteinheit übergehende Flüssigkeitsmenge:

$$M_1 = \frac{J\sigma K(\phi_i - \phi_a)}{\eta} \frac{ER^2\pi K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi} = \frac{ER^2\pi K(\phi_i - \phi_a)}{\eta L} \frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi} \quad (14)$$

wo E die Potentialdifferenz an den Enden der Röhre, R den Radius derselben bezeichnet. Somit ist die in Kapillaren von gegebener Substanz übergeführte Menge einer gewissen Flüssigkeit der Gesamtstromintensität J proportional, ohne Rücksicht auf Weite und Länge der Röhre. Helmholtz zieht die Wiedemannschen Messungen an Tondiaphragmen als Bestätigung dieses Satzes heran und berechnet hieraus die Werte $(\phi_i - \phi_a)$, doch liegen hier die Versuchsbedingungen wohl etwas anders, wie wir im § 16 noch näher ausführen werden.

§ 13. Anwendung auf Quinckes Fortführungsversuche. Die Formel (14) läßt sich nach Helmholtz auf die Versuche Quinckes über Fortführung von Flüssigkeiten durch Entladung von Leydener Flaschen anwenden. Integriert man sie nämlich nach der Zeit, so erhält man (unter Annahme, daß die Rückströmung während der Entladungsdauer sich nicht bemerkbar macht) das durch eine gegebene Elektrizitätsmenge $e = \int J dt$ übergeführte Flüssigkeitsvolum:

$$\int M dt = \frac{e\sigma K(\phi_i - \phi_a)}{\eta} \frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi}. \quad (15)$$

Bei den Versuchen Quinckes waren aber die Elektroden nicht an den Enden der Überführungsröhre befestigt, so daß die elektrische Kraft nur auf einem Teile der Länge wirksam war. Bezeichnet

man mit W_{23} den Zähigkeitswiderstand zwischen den Elektroden (d. h., daß der hydrostatische Überdruck P ein Volum $M = P/W$ überführt), mit W_{14} den Widerstand der ganzen Überführungs- und Steigrohre, so gilt in diesem Falle offenbar:

$$\int M dt = \frac{W_{23}}{W_{14}} \frac{e \sigma K (\phi_i - \phi_a)}{4 \pi \eta}. \quad (16)$$

In der Tat fand Quincke Proportionalität der Verschiebung mit der Ladung e , mit der Länge des Stückes zwischen den Elektroden, Abnahme derselben mit Vermehrung der Leitfähigkeit. Die Versuche mit Röhren von verschiedener Weite geben dagegen nur qualitative, aber nicht quantitative Übereinstimmung mit dieser Formel, welche (bei konstantem W_{14} , aber veränderlichem W_{23}) umgekehrte Proportionalität mit der vierten Potenz des Radius erfordern würde. Dies kann von Ungleichartigkeit der inneren Oberfläche herrühren, vielleicht aber auch von einem anderen Umstande, dessen nähere Untersuchung noch der Mühe wert wäre.

Die obige Ableitung gilt nämlich nur in dem Falle, daß der Stromdurchgang so langsam erfolgt, daß man den Zustand als stationär betrachten kann. Geht die Entladung so rasch vor sich, daß die inneren Teile der Flüssigkeit nicht der Bewegung der Wand-schichten folgen können, so wird die Überführung offenbar geringer werden, und dieser Umstand muß sich in weiten Röhren eher bemerklich machen als in engen. Tatsächlich galten die erwähnten Gesetzmäßigkeiten nur, wenn Quincke die Entladung durch eine eingeschaltete Wassersäule hinreichend verzögerte.

§ 14. Anwendung auf Quinckes Steighöhenversuche. Wird die Flüssigkeitsströmung durch einen entgegenwirkenden hydrostatischen Druck P kompensiert, welcher für sich allein nach Poiseuilles Gesetz ein Volum

$$M_0 = \frac{P}{L} \frac{R^4 \pi}{8 \eta}$$

überführen würde, so bestimmt sich derselbe aus der Bedingung

$$M_0 + M_1 = 0,$$

also folgt der Wert des elektromotischen Druckes:

$$P = \frac{2 EK (\phi_i - \phi_a)}{R^2 \pi}. \quad (17)$$

Auch berechnen wir leicht, daß in diesem Fall die resultierende Strömung von der Röhrenwand bis zur Entfernung $R/\sqrt{2}$ von der Röhrenachse im normalen Sinne (in Wasser gegen die Kathode zu), im innern Teile dagegen umgekehrt gerichtet ist.

Eine Bestätigung der obigen Formeln ergeben Quinckes im § 5 erwähnte, an Wasser in Kapillaren verschiedener Weite angestellte Messungen (Formel 3), denen zufolge der Druck P dem Querschnitt umgekehrt proportional ist. Aus den Zahlenwerten jener Versuche folgt, unter Annahme $K = 81$, für den Potentialsprung Wasser-Glas: $\phi_i - \phi_a = 0.052$ Volt¹⁾.

Im weiteren Verlaufe vergleicht Helmholtz seine Theorie auch mit jenen Versuchen von Quincke, in welchen durch Einlegen eines zylindrischen Glasfadens in die fast horizontal gestellte Röhre ein asymmetrisch ringförmiger Querschnitt hergestellt war. Er berechnet die Lösung der Differentialgleichung für $\Delta^2 u_0$, welche den derart modifizierten Randbedingungen entspricht, und findet schließlich für kleine Werte der Differenz $R - \rho$ (wo ρ den Radius der eingelegten Röhre bedeutet), im Falle, daß der Glasfaden an der Röhre anliegt²⁾:

$$P = \frac{6 EK (\phi_i - \phi_a)}{5 \pi (R - \rho)^2}, \quad (18)$$

während im Falle coaxialer Lage sich ein $\frac{5}{2}$ mal so großer Wert ergeben würde. Er berechnet nun die Steighöhe Δh_1 aus den von Quincke bei leerer Röhre angegebenen Steighöhen Δh_0 und den Werten von R und ρ und vergleicht diese Resultate mit den beobachteten Werten von Δh_1 :

$2R$	2ρ	Δh_0	Δh_1 beob.	Δh_1 ber.
0.799	0.341	15	23.7	30.1
0.897	0.341	5.85	10.0	10.2
0.897	0.651	5.49	57.4	44.7
0.897	0.727	5.52	70.4	92.8

Die Übereinstimmung ist für den zweiten Versuch sehr gut, aber für kleinere $(R - \rho)$ recht mangelhaft. Angesichts des großen Einflusses kleiner Ausbiegungen des Fadens und Ungleichförmigkeiten des Querschnittes ist bei diesen ziemlich rohen Versuchen wohl auch keine bessere Übereinstimmung zu erwarten.

¹⁾ Während Helmholtz infolge Übersehens des Faktors K den Wert 8.9346 Daniell erhält.

²⁾ Der Faktor $(\phi_i - \phi_a)$ ist bei Helmholtz aus Versehen weggefallen.

§ 15. Anwendung auf Strömungsströme. Eine weitere quantitative Vergleichung seiner Theorie führte Helmholtz hinsichtlich der Strömungsströme aus. Diese stellen, wie früher erwähnt, gleichsam einen Konvektionsstrom dar, in dem die bewegte Flüssigkeit auch die der Wand benachbarten, geladenen Schichten teilweise mitführt. Da die Flüssigkeit an der Wand haftet, so ist die Geschwindigkeit in der Entfernung N von derselben: $\frac{\partial u}{\partial N} N$, und die pro Zeiteinheit durch den ganzen Querschnitt der Röhre hindurchgeführte Ladung wird:

$$J = \int \int \epsilon \frac{\partial u}{\partial N} N dN ds. \quad (19)$$

Für die Elektrizitätsdichte ϵ gibt die Poissonsche Gleichung angeähert:

$$\epsilon = -\frac{K}{4\pi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial N^2}$$

somit erhält man durch partielle Integration über den Bereich der geladenen Doppelschicht bis zu dem Punkte im Inneren i , wo das Potential konstant wird:

$$\int \epsilon N dN = \frac{K}{4\pi} (\phi_i - \phi_n).$$

Andererseits ist

$$\eta \int \frac{\partial u}{\partial N} ds$$

gleich der gesamten auf den Querschnitt wirkenden Reibungskraft, welche dem Produkt aus dem hydrostatischen Druckgefälle P/L und dem Querschnitt Q gleich sein muß. Somit resultiert für die Intensität des Konvektionsstromes:

$$J = \frac{K(\phi_i - \phi_n) PQ}{4\pi \eta L} \quad (20)$$

was im Falle kreisförmiger Röhren laut dem Poiseuilleschen Gesetz auch in der Form:

$$J = 2K(\phi_i - \phi_n) u_m \quad (21)$$

geschrieben werden kann, wenn man die mittlere Strömungsgeschwindigkeit mit u_m bezeichnet. Wird der Strömungsstrom J durch eine

entgegengesetzte Potentialdifferenz E kompensiert, so muß dieselbe offenbar betragen:

$$E = \frac{JL\sigma}{Q} = \frac{K(\phi_i - \phi_n) PQ}{4\pi \eta} \quad (22)$$

Also sollte die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes dem angewendeten hydrostatischen Überdruck proportional sein, ohne von Länge und Weite der Kapillare abzuhängen. Die in § 8 besprochenen Versuche von Haga und Clark haben dieses theoretische Resultat nur zum Teile bestätigt, indem die Unabhängigkeit von der Röhrenweite nicht klar hervortrat. Bei den Messungen Clarks war eine Abnahme der Potentialdifferenzen mit Vergrößerung des Querschnittes unverkennbar. Dies führt jedoch Helmholtz sehr richtig darauf zurück, daß, wie aus den von Clark angegebenen Durchflußmengen hervorgeht, bei den weiteren Röhren das Poiseuillesche Gesetz auch nicht annähernd erfüllt war. In denselben hatte also die Flüssigkeitsbewegung einen turbulenten Charakter, während die Berechnung von Helmholtz nur auf langsame, lamellare Strömung anwendbar ist.

Auch die Versuche Edlunds konnte Helmholtz aus demselben Grunde nur teilweise zur Verifikation der Formel (21) verwenden.

II. Verallgemeinerung der Helmholtzschen Theorie für Gefäße beliebiger Gestalt. Theorie der Kataphorese.

§ 16. Verallgemeinerung der Theorie durch Smoluchowski. Helmholtz hat auch die Versuche Wiedemanns und Quinckes an Diaphragmen zur Bestätigung seiner Formeln herangezogen, indem er jene Diaphragmen als Systeme von Kapillarröhren auffaßte. Davon kann aber wohl keine Rede sein, daß die Poren eines Tongefäßes tatsächlich geradlinige Kapillaren von konstantem Querschnitt seien, und noch weniger kann dies von den unregelmäßigen Hohlräumen der aus losen Körnern zusammengesetzten Diaphragmen Quinckes gelten. Hier bedarf also die Helmholtzsche Theorie einer Ergänzung, resp. Verallgemeinerung, welche von Smoluchowski¹⁾ gegeben worden ist.

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, Année 1903. p. 182 [Vol. I, p. 403. Ed.].

Die Berechnung von Smoluchowski bezieht sich auf ein Gefäß aus isolierendem Material von ganz beliebiger Gestalt. Die Grundannahmen (1) und (3) der Helmholtzschen Theorie werden unverändert übernommen und Annahme (2) wird dahin verallgemeinert, daß die Flüssigkeitsbewegung eine „langsame“ Strömung sein soll, das heißt, daß in den hydrodynamischen Gleichungen die

von der kinetischen Energie herrührenden Glieder $\rho u \frac{\partial u}{\partial x}$ usw. gegenüber dem Einfluß der Zähigkeit, welchen die Glieder $\eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ usw.

repräsentieren, zu vernachlässigen sind. Diese Voraussetzung bedingt (infolge der linearen Form der Gleichungen) Proportionalität der Strömungsgeschwindigkeit mit dem wirksamen hydrostatischen Überdruck, was das experimentell kontrollierbare, charakteristische Merkmal der „langsamen“ Strömung zäher Flüssigkeiten bildet.

Ohne auf die Einzelheiten der mathematischen Analyse einzugehen, seien nur die Schlußresultate verzeichnet. Für den Fall der Elektromose folgt, daß die Strömungslinien der Flüssigkeit mit den elektrischen Stromlinien identisch sein müssen (mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Elektroden), so zwar, daß die Geschwindigkeit an jedem Punkte gleich wird der daselbst herrschenden elektrischen Stromstärke, multipliziert mit dem Faktor

$$\frac{K(\phi_i - \phi_a)\sigma}{4\pi\eta}.$$

Somit wird das im Ganzen durch den Strom fortgeführte Flüssigkeitsvolumen, genau so wie im Falle zylindrischer Kapillarröhren, betragen:

$$M = \frac{K(\phi_i - \phi_a)J\sigma}{4\pi\eta}. \quad (23)$$

Für den elektromotischen Druck ergibt sich die allgemeine Formel:

$$P = \frac{K(\phi_i - \phi_a)J\sigma W}{4\pi\eta}. \quad (24)$$

Hierin bedeutet W den hydrodynamischen Zähigkeitswiderstand des Gefäßes, das ist die durch die Relation $P = WM$ definierte Größe. Als Spezialfall folgt hieraus für zylindrische Röhren, mit

$$W = \frac{8\eta L}{R^4\pi}$$

tatsächlich die Helmholtzsche Formel (17). Für die elektromotorische Kraft der Strömungsströme erhält man den Wert:

$$E = \frac{K(\phi_i - \phi_a)P\sigma}{4\pi\eta}, \quad (25)$$

welcher mit der zweiten Form von (22) identisch ist.

Wie man sieht, ermöglichen diese Formeln eine einfache und strenge Berechnung von $(\phi_i - \phi_a)$ auch aus Versuchen an Diaphragmen, ohne daß man die Größe der Poren derselben zu kennen braucht, falls nur die Größen W usw. experimentell bestimmt sind.

§ 17. Vergleich mit Beobachtungsergebnissen. Mit diesen allgemeinen Formeln können wir nun die auf Diaphragmen bezüglichen Resultate vergleichen. Wiedemanns Satz (§ 2), demzufolge das Verhältnis M/J von der Oberfläche und Dicke der Tonplatte unabhängig ist, wird durch Formel (23) dargestellt. Ebenso stimmt die empirische Formel (1) § 3 mit (24), da ja der Widerstand W der Tonplatte proportional ist mit dem Verhältnis der Dicke zur Oberfläche. Jene Formel scheint auch eine Bestätigung der Abhängigkeit vom Leitungswiderstand σ zu geben, indem für Lösungen verschiedener Konzentration $(\phi_i - \phi_a)$ konstant bleiben würde, doch widersprechen dem die genauen Zahlenwerte der Versuche, sowie die ausführlichen Untersuchungen Freunds. Man muß also schließen, daß die Potentialdifferenz $(\phi_i - \phi_a)$ von der Natur und Konzentration der Lösung abhängt, was ja von vornherein durchaus wahrscheinlich ist und heute durch später zu besprechende Versuche (Abschnitt C) als unzweifelhaft erwiesen betrachtet werden muß.

Auch was die Strömungsströme anbelangt, wird die Theorie durch die Quinckeschen Diaphragmenversuche (§ 7) bestätigt, insofern als dieselben Proportionalität von E und P , unabhängig von Größe und Dicke der Diaphragmen, ergeben haben. Leider sind jedoch jene Messungen nicht zur quantitativen Berechnung von $(\phi_i - \phi_a)$ verwendbar, da der Leitungswiderstand σ der angewendeten Flüssigkeiten nicht bestimmt wurde.

§ 18. Theorie der Kataphorese suspendierter Teilchen. Die Verallgemeinerung der Helmholtzschen Theorie auf Gefäßwände beliebiger Gestalt bot Smoluchowski auch das Mittel, die Kataphorese kleiner Teilchen quantitativ zu berechnen. Stellen wir uns eine Kugel aus isolierendem Material in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit vor, welche in der Richtung der X-Achse von einem

elektrischen Strom (mit der Stromdichte i) durchflossen wird. Die elektrischen Stromlinien verlaufen an der Kugel-Oberfläche in tangentialer Richtung und setzen, falls die Kugel unbeweglich ist, die angrenzenden geladenen Flüssigkeitsschichten in Bewegung; diese ziehen die übrige Flüssigkeit nach sich, so zwar, daß dieselbe dem vorher abgeleiteten Satze gemäß in größerer Entfernung von der

Kugel eine gleichförmige Geschwindigkeit $\frac{K(\phi_i - \phi_a)\sigma i}{4\pi\eta}$ annimmt.

Ist dagegen die Flüssigkeit unbeweglich, aber die Kugel verschiebbar, so muß sie sich offenbar mit derselben Geschwindigkeit dem Strom entgegen bewegen, und ganz dieselbe Rechnung bleibt auch für einen Körper von ganz beliebiger Gestalt gültig. Im Potentialgefälle Eins werden also derartige Körper, ganz unabhängig von ihrer Größe und Gestalt, mit einer „kataphoretischen“ Geschwindigkeit:

$$V = \frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi\eta} \quad (26)$$

in der Richtung gegen die Anode zu wandern¹⁾. Es gilt hierin das absolute elektrostatische Maß, drückt man also $\phi_i - \phi_a$ in Volt aus und bezieht das Potentialgefälle auf Volt/cm als Einheit, so ist noch der Faktor $(1/300)^2$ einzuführen. Handelt es sich z. B. um Glaspartikeln in Wasser, so kann man nach Quinckes Versuchen für $(\phi_i - \phi_a)$ den Wert 0.05 Volt annehmen und erhält so:

$$V = 0.00034 \text{ cm/sec.}$$

§ 19. Vergleich mit Beobachtungen von Quincke, Burton, R. Ellis u. a. Quincke beobachtete tatsächlich, daß die Geschwindigkeit von Lycopodiumteilchen der Stromintensität proportional war, und man kann aus seinen Angaben (siehe § 6) den Wert $V = 0.00035$ errechnen, doch läßt sich eine eingehende Vergleichung mit der For-

¹⁾ [Une erreur s'est glissée ici dans le texte. La vitesse V est bien proportionnelle à l'expression

$$K(\phi_i - \phi_a)/\eta;$$

mais la valeur du coefficient C de proportionnalité dépend essentiellement de la figure géométrique de la particule qui est en mouvement. Ainsi l'on trouve pour C la valeur $1/6\pi$ si l'on suppose que la conformation de la particule est exactement sphérique; dans le cas d'un corps cylindrique on a $C = 1/4\pi$. Voir P. Debye und E. Hückel Phys. Zeitschrift, vol. 25, p. 49, 1924; E. Hückel Phys. Zeitschrift, vol. 25, p. 204. 1924. Ed.]

mel (26) nicht ausführen, da hierin die unbekannte Größe $(\phi_i - \phi_a)$ für Lycopodium-Wasser eingeht, und außerdem, da Quincke in seinen Messungen den Einfluß der elektromotischen Flüssigkeitsströmungen nicht eliminierte.

Ob die Korngröße die Wanderungsgeschwindigkeit beeinflusst, hat Quincke nicht eigens untersucht. In diesem Punkte sind dessen Versuche durch neuere Arbeiten wesentlich ergänzt worden, welche an dieser Stelle kurz besprochen werden mögen. So scheint eine Beobachtung von Burton¹⁾ die Unabhängigkeit der kataphoretischen Geschwindigkeit von der Teilchengröße zu erweisen. Derselbe stellte nach dem Bredig'schen Verfahren drei kolloidale Silber-Suspensionen von verschiedener Teilchengröße her, indem er Bogenentladungen unter Anwendung von verschiedenen Stromstärken zwischen Silberelektroden in Wasser einleitete. Die kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten betrugen 19.7, 19.6, 19.3 · 10⁻⁵ cm/sec, waren also innerhalb der Versuchsfehler gleich. Überdies spricht auch das Bestehen einer scharfen Grenzfläche zwischen Suspension und reiner Flüssigkeit bei der Kataphorese nach Whitney und Blakes Methode (siehe § 58) für eine gleiche Wanderungsgeschwindigkeit aller Teilchen.

Cotton und Mouton²⁾, sowie Ridsdale Ellis³⁾ bemerken zwar bei Anwendung mikroskopischer Beobachtungsmethoden, daß die Geschwindigkeit von der Teilchengröße abhängt, doch scheint sich dies nur auf die in der Nähe der Wand befindlichen Teilchen zu beziehen. Eine solche Erscheinung ist auch nach der Theorie vorauszusehen, denn das homogene Potentialgefälle wird infolge Anwesenheit eines nicht leitenden Teilchens in der Nähe der Wand modifiziert. Also wird auch die kataphoretische Geschwindigkeit von Teilchen, die sich nahe der Wand befinden, eine andere sein als im Inneren der Flüssigkeit, und zwar muß dieser Unterschied von dem Verhältnis der Teilchengröße zur Entfernung von der Wand abhängen. Eine genauere quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse ist noch ausständig.

§ 20. Korrektion infolge Strömung des umgebenden Mediums. Überdies übt die Wand noch einen anderen störenden Einfluß aus,

¹⁾ E. F. Burton Phil. Mag. 11. p. 439, 1906.

²⁾ A. Cotton u. H. Mouton, Journ. Chim. phys. 4. 365. 1906; C. R. 138. 1584. 1904.

³⁾ Ridsdale Ellis, Zeitschr. f. phys. Chem. 78. 321. 1911; siehe § 62.

den wir schon anlässlich der Quinckeschen Versuche erwähnten. Die derselben anliegende Doppelschicht muß nämlich eine tangentielle Bewegung der äußeren Flüssigkeitsschicht hervorrufen, wie bei gewöhnlicher elektrischer Endosmose, welche im Falle eines geschlossenen Gefäßes mit einem Rückströmen der Flüssigkeit im Innern verbunden sein muß; und diese Strömungen müssen sich über die Eigenbewegung der Teilchen superponieren¹⁾.

Eingehendere quantitative Untersuchungen hierüber hat Ridsdale Ellis angestellt. Dieser Autor hat die Geschwindigkeiten V' von Tröpfchen einer Ölemulsion in verschiedenen Tiefen x innerhalb der 0,6 mm dicken Flüssigkeitsschicht zwischen Objektträger und Deckglas gemessen und hat dabei folgende Werte gefunden:

x	0	0.013	0.027	0.040	0.053	0.062	0.133	0.173	0.213	0.267	0.333	mm
V'	-0.95	-0.66	0.00	+0.55	+0.72	+1.39	+3.00	+4.00	+5.00	+5.40	+5.50	10^{-4} cm/sec.

Ist v die Geschwindigkeit des Wassers, V jene der Teilchen relativ gegen das Wasser, so wird die beobachtete Geschwindigkeit $V' = V + v$; da nun $\int v dx = 0$ sein muß, folgert R. Ellis, daß die wahre kataphoretische Geschwindigkeit V gleich ist der mittleren Geschwindigkeit

$$V = \frac{1}{x} \int V' dx,$$

welche sich durch graphische Integration ermitteln läßt. Anstatt dieser mühsamen Operation benutzt aber der Autor in der Folge ein anderes Verfahren, indem er die Geschwindigkeiten V aus den in der Mitte und an der Oberfläche beobachteten Werten von V' , welche wir mit $V'(\frac{1}{2})$ und $V'(0)$ bezeichnen, mittels der rein empirischen Formel ableitet:

$$V = 0.361 V'(0) + 0.639 V'(\frac{1}{2}). \quad (27)$$

Es ist nun leicht, für diesen Fall nach (13) eine rationelle Formel abzuleiten, wenn man die Gesetze der Strömung zäher Flüssigkeiten zwischen parallelen Wänden heranzieht. Dessen zufolge wird die Geschwindigkeit v gegeben sein durch:

$$v = v_0 \left[1 - 6 \left\{ \frac{x}{d} - \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right\} \right] \quad (28)$$

¹⁾ Cotton u. Mouton führen (l. c.) einige Beobachtungen an, welche sich mit der hier dargelegten Auffassung schwer vereinigen lassen. Weitere Aufklärung hierüber, wie auch über die angeblich nach Quincke bei stärkeren Strömen eintretende Umkehr der Bewegung ist wünschenswert.

wo v_0 die Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche, d die Gesamtdicke der Flüssigkeitsschicht bedeutet. Hieraus folgt:

$$V'(0) = V + v_0; \quad V'(\frac{1}{2}) = V - \frac{v_0}{2};$$

und für den gesuchten Wert V erhält man die Formel:

$$V = \frac{1}{3} V'(0) + \frac{2}{3} V'(\frac{1}{2}) \quad (29)$$

welche im übrigen, entgegen der Ansicht von R. Ellis, unabhängig von der Dicke der Schicht und von der Zähigkeit der Flüssigkeit gelten soll. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit V' von x wäre durch eine Parabel dargestellt. Tatsächlich stimmen die Messungen von R. Ellis hiermit nahe überein, so daß man dies wohl als eine schöne Bestätigung der Theorie der elektromotischen Erscheinungen ansehen kann.

Die Abweichung der Zahlenkoeffizienten der Formel (27) von (29) dürfte vielleicht auf die vorher erwähnte, die Größe von $V'(0)$ beeinflussende Fehlerquelle zurückzuführen sein. Daher wäre es wohl zweckmäßiger, die Geschwindigkeit an der Oberfläche $V'(0)$ (welche sich ohnehin nur durch Extrapolation genau bestimmen läßt) ganz von der Formel auszuschließen und z. B. als Grundlage der Berechnung die Geschwindigkeiten in den Tiefen $\frac{1}{2}d$ und $\frac{1}{3}d$ zu benutzen, wofür man erhält:

$$V = \frac{2}{3} V'(\frac{1}{3}) + \frac{1}{3} V'(\frac{1}{2}). \quad (30)$$

Auch könnte man die Geschwindigkeit einfach in der Tiefe

$$x = d \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right) \quad (31)$$

beobachten, wo v verschwindet und daher direkt $V = V'$ wird. Erst diese Untersuchungen haben die Ableitung quantitativ genauer Resultate mittels der mikroskopischen Methode ermöglicht.

Für kreisförmige Röhren würde in analoger Weise folgen, daß die Geschwindigkeit V' in der Mitte gleich ist der Differenz $V' = V - v_0$, an der Röhrenoberfläche gleich der Summe $V' = V + v_0$. Auf weite Röhren, wie sie Whitney und Blake, Burton u. a. bei ihren Untersuchungen über Kataphorese kolloidaler Lösungen (§ 58) gebrauchten, sind diese Formeln wohl nicht anwendbar, da sie eine stationäre lamellare Strömung voraussetzen.

Überraschend ist übrigens die Raschheit, mit welcher sich die kataphoretische Bewegung einstellt; dieselbe wird durch eine Beobachtung von Cotton und Mouton charakterisiert, welche durch Wechselströme hin und hergehende Bewegungen, durch ein elektrostatisches Drehfeld kreisförmige Bewegungen der Teilchen hervorbrachten.

§ 21. Zusammenhang mit Wanderung der elektrolytischen Ionen. Ein bemerkenswerter Umstand ist, wie Smoluchowski hervorhebt, die Übereinstimmung der Größenordnung der kataphoretischen Geschwindigkeiten mit der Wanderungsgeschwindigkeit elektrolytischer Ionen (und zwar der langsamsten unter denselben). Im Bestreben, einen inneren Zusammenhang beider Erscheinungen herzustellen, haben sich manche Autoren (Billiter, W. C. Lewis, R. Ellis)¹⁾ verleiten lassen, die elektrische Kataphorese als eine zu der Bewegung elektrisch geladener Tröpfchen in Luft analoge Erscheinung anzusehen, und haben sogar versucht, die „elektrischen Ladungen“ der Teilchen aus dem Stokes'schen Widerstandsgesetz abzuleiten.

Demgegenüber sei auf die fundamentalen Unterschiede beider Erscheinungen hingewiesen: Die von Millikan²⁾ u. a. untersuchten Tröpfchen befinden sich in ionenfreier, isolierender Luft; sie werden dank ihrer statischen Ladung durch das äußere Feld bewegt, wobei die Luft als zähes reibendes Medium wirkt, in welchem das Stokes'sche Stromsystem³⁾

$$\left. \begin{aligned} u &= c \left(1 - \frac{3}{4} \frac{a}{r} - \frac{1}{4} \frac{a^3}{r^3} \right) - \frac{3}{4} \frac{cax^2}{r^3} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) \\ v &= - \frac{3}{4} \frac{caxy}{r^3} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) \text{ usw.} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

(in bezug auf die ruhend gedachte Kugel vom Radius a) entsteht. Dagegen ist die Ladung der elektrischen Doppelschicht der von R. Ellis untersuchten, in Wasser suspendierten Öltröpfchen im ganzen gleich Null. Sie bewegen sich dadurch, daß sie die umgebende Flüssigkeit infolge Verschiebung der äußeren Doppelschicht-

¹⁾ J. Billiter, l. c. § 60. — W. C. Lewis, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. 4. 211. 1909. — R. Ellis, Zeitschr. f. phys. Chem. 78. 321. 1911.

²⁾ R. A. Millikan, Phys. Zeitschr. 11. 1097. 1910.

³⁾ Vgl. z. B. Lamb, Lehrb. d. Hydrodynamik. 1907. p. 683.

Belegung aktiv in Bewegung setzen, so daß um die Kugel ein Stromsystem entsteht:

$$\left. \begin{aligned} u &= c \left(1 + \frac{a^3}{2r^3} - \frac{3a^2x^2}{2r^5} \right) \\ v &= - \frac{3a^2xy}{2r^5} \text{ usw.} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Die Anwendung des Stokes'schen Widerstandsgesetzes hat da gar keinen Sinn. So stellt sich die Sache wenigstens, falls die Doppelschichttheorie der elektromotischen Erscheinungen richtig ist, woran zu zweifeln wir vorderhand keinen Grund haben. Dagegen könnte man in etwas gewagter Weise umgekehrt die Wanderung der Ionen als einen Extremfall der Formel (26) auffassen. Denn die kataphoretische Geschwindigkeit ist vom Radius unabhängig; wenn man sich nun ein Anion als geladene Kugel vorstellt, so bildet deren Oberfläche die „äußere“ Doppelschichtbelegung, während die „innere“ Belegung durch die Endpunkte der von der Kugel ausgehenden Kraftlinien dargestellt wird. Handelt es sich um stark verdünnte Lösungen, so befinden sich jene Endpunkte, nämlich die Kationen, in einer im Vergleich zum Kugelradius erheblichen Entfernung; daher ist näherungsweise die Potentialdifferenz:

$$K(\phi_i - \phi_a) = \frac{e}{a}$$

(wo e die Ladung, a den Radius des Anions bedeutet). Somit ergibt sich¹⁾ die Formel:

$$V = \frac{e}{4\pi a\eta}$$

Andererseits würde die Extrapolation der auf Millikan's Öltröpfchen bezüglichen Stokes'schen Formel ein nur im Zahlenkoeffizienten verschiedenes Resultat ergeben:

$$V = \frac{e}{6\pi a\eta}$$

Selbstverständlich sind beide Formeln auf den Fall von Ionen nicht strenge anwendbar, aber bekanntlich stimmt die Größen-

¹⁾ [Ce raisonnement est vicié par l'erreur à laquelle nous avons déjà fait allusion (page 270 ci-dessus). L'équation (26) corrigée donne pour la vitesse V la valeur $e/6\pi a\eta$, non pas $e/4\pi a\eta$. Ed.]

ordnung des so errechneten α annähernd mit den Molekularradien, und obige Überlegung mag auch den scheinbaren Zusammenhang der kataphoretischen und elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten teilweise erklären. Weitere Aufklärung muß einer künftigen Theorie der Doppelschichten vorbehalten bleiben.

§ 22. Theorie der kataphoretischen Ströme. Bei dieser Gelegenheit möchte Referent auch einige Bemerkungen einschalten, welche das zur Kataphorese inverse Phänomen betreffen: nämlich die Erzeugung von elektrischen Strömen durch Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit.

Da auch in diesem Falle die elektromotorische Kraft durch relative Bewegung von Flüssigkeit und festem Körper hervorgerufen wird, sind hier die allgemeinen Gleichungen für Strömungsströme (25) in unveränderter Form maßgebend:

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{K(\phi_1 - \phi_a) \sigma (p_2 - p_1)}{4\pi \eta}.$$

Handelt es sich z. B. um langsame Bewegung einer Kugel in einer unendlich ausgedehnten zähen Flüssigkeit, so ist der hydrostatische Überdruck in der Umgebung derselben:

$$p_2 - p_1 = \frac{3}{2} \eta VR \frac{\cos \phi}{r^2} \quad (34)$$

wo V die Geschwindigkeit der Kugel, R deren Radius, ϕ den Winkel zwischen dem Radiusvektor r und der Bewegungsrichtung bedeutet.

Daher wird das Potential in der Umgebung der Kugel

$$\phi = \frac{3K(\phi_1 - \phi_a)}{8\pi} VR \sigma \frac{\cos \phi}{r^2}$$

oder nach Einführung des Stokesschen Fallgesetzes:

$$\phi = \frac{K(\phi_1 - \phi_a)}{4\pi} \frac{R^3 \sigma (\rho - \rho_1) g \cos \phi}{3\eta} \quad (35)$$

Die entstehende elektromotorische Kraft würde somit auf wachsende Entfernung r von der Kugel rasch abnehmen.

Wesentlich anders steht aber die Sache, wenn die Kugel sich innerhalb einer Röhre bewegt, oder wenn es sich z. B. um eine aus zahlreichen derartigen Kugeln bestehende Suspension handelt. In

letzterem Falle ist der wirksame Überdruck gleich dem scheinbaren Gewicht der Kugeln, deren Anzahl n pro Volumeinheit sein möge, also würde die pro Längeneinheit der Röhre entfallende Potentialdifferenz betragen:

$$E = \frac{K(\phi_1 - \phi_a) \sigma}{3\eta} R^3 (\rho - \rho_1) g n. \quad (36)$$

§ 23. Versuche von Dorn, Billiter, Mäkel. Beobachtungen solcher kataphoretischen Ströme sind tatsächlich von Dorn¹⁾ angestellt worden, welcher Glasperlen oder Sand in einer mit Wasser gefüllten Röhre durch Umlegen derselben niedersinken ließ und dabei das Entstehen einer galvanometrisch meßbaren Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden konstatierte, welche in seitlichen Ansatzstücken nahe den Enden der Röhre eingeschmolzen waren. Das Galvanometer setzte sich mit dem Momente in Bewegung, wo die Teilchen ihre Fallbewegung begannen, und zeigte dabei einen von der oberen Elektrode ausgehenden Strom an; mit Aufhören der Fallbewegung kehrte es fast vollständig in seine Ruhelage zurück. Dorn selbst erklärt dies ganz richtig als die zur Kataphorese inverse Erscheinung: „die Körperchen sind negativ, die unmittelbar angrenzende Wasserschicht positiv elektrisch; infolge der Bewegung bleiben positiv geladene Wasserteilchen zurück, während die negative Elektrizität auf der vorangehenden Seite des Körperchens dem durchlaufenen Wasser positive Elektrizität entzieht und negative frei macht. Die freigewordenen Elektrizitäten vereinigen sich durch das Wasser und den Galvanometerdraht“. Leider sind jedoch keine Zahlenangaben vorhanden, welche einen quantitativen Vergleich der Formeln (35) oder (36) ermöglichen würden²⁾.

Später sind analoge Versuche noch von Billiter³⁾ und Mäkel⁴⁾ angestellt worden, jedoch größtenteils mit Benutzung von leitenden Körpern, wie Metallpulver, Metalldraht, Metallfolie (mei-

¹⁾ E. Dorn, Wied. Ann. 10. 70. 1880.

²⁾ Im Falle der Glasperlen handelt es sich übrigens sicher um turbulente Bewegungen, welche außerhalb der Gültigkeitsgrenzen jener Formeln stehen. Vgl. § 34.

³⁾ J. Billiter, Ann. d. Phys. 11. 921, 937. 1903; Wien. Ber. (2a). 113. 861. 1904.

⁴⁾ E. Mäkel, Dissert. Dresden 1909. — H. Freundlich u. E. Mäkel, Ztschr. f. Elektroch. 15. 165. 1909.

stens Silber) zwischen Elektroden von gleichem Metall und zwar meist in Lösungen von Salzen des benutzten Metalls. Dabei erhält man stärkere und länger dauernde Effekte und die Resultate unterscheiden sich, wenigstens bei Mäkel, welcher die Stromzeitkurven graphisch angibt, darin, daß erst im Momente des Auftreffens auf die untere Elektrode ein Stromstoß erfolgte, welcher dann rasch zu einem mehrere Minuten konstanten Wert absank, oder auch, daß von jenem Momente an der Strom allmählich zu einem konstanten Wert asymptotisch anstieg. Allerdings war auch die Versuchsanordnung etwas anders als wie bei Dorn, indem Mäkel ein relativ kurzes und weites Rohr benutzte, und die Teilchen bis auf die untere Elektrode fielen, was mehr den Bedingungen der Formel (35) entsprechen würde.

Inwiefern sich letztere Versuche in die obige Theorie einordnen lassen, ist übrigens noch ganz ungewiß, da in derselben die Isolationsfähigkeit der Teilchen eine wesentliche Rolle spielt. Jedenfalls ist der kataphoretische Strömungsstrom nur während des Fallens tätig, und die nachher andauernden Stromreste können wohl nur auf sekundären Konzentrations- und Polarisationserscheinungen beruhen. Siehe übrigens betreffs Einflusses der Elektroden § 35, betreffs Billiters Theorie §§ 31, 67, 69.

Interessantes quantitatives Versuchsmaterial über kataphoretische Ströme, welches die in § 22 entwickelte Theorie derselben in schöner Weise bestätigt und teilweise ergänzt, ist von J. Stock¹⁾ erbracht worden. Es wurde Nitrobenzol mit feinem suspendiertem Quarzpulver in eine 200 cm lange Glasröhre eingefüllt, welche mit fünf in seitlichen Ansätzen angebrachten Elektroden versehen war. Die zwei äußersten derselben konnten behufs Messung der Leitfähigkeit mit einer Spannung von 120 Volt und einem Galvanometer verbunden werden, die übrigen dienten zur Messung der Potentialdifferenz (mittels Elektrometers) zwischen zwei um 110 cm, beziehungsweise 55 cm entfernten Punkten der Röhre. Die durch das langsame Niedersinken des Quarzpulvers bewirkte Potentialdifferenz E war bei Anwendung einer gleichförmigen Suspension proportional dem Abstand der Elektroden und stimmte in bezug auf die Abhängigkeit von der Menge des eingefüllten Pulvers und von der Leitfähigkeit der Suspension mit der vom Referenten auf-

gestellten Formel (36) überein, indem das Produkt aus Elektrometer- und Galvanometer-Ausschlag sehr nahe proportional der angewendeten Quarzpulvermenge zunahm. Doch wuchs die Potentialdifferenz E nur bei geringen Pulvermengen proportional mit denselben; bei wachsender Menge strebte sie einem Maximalwert von ca 4 Volt zu, was sich aus der Abhängigkeit des mittleren Widerstandes der Suspension σ von der in ihr enthaltenen Quarzmenge erklärt, indem σ mit Zunahme derselben infolge der in § 37 besprochenen Oberflächenleitung abnimmt.

In einer weiteren Arbeit¹⁾ hat Stock diese Versuche auf andere Flüssigkeiten, von großem spezifischem Widerstand σ , nämlich Äther und Toluol, ausgedehnt. Für Äther ergibt sich ein Wert $(\phi_1 - \phi_2) = 0.005$ Volt, dessen Kleinheit im Verein mit dem geringen Werte der Dielektrizitätskonstante K die Tatsache erklären dürfte, daß Quincke und Perrin bei Anwendung von Äther keine Elektromose bemerkten. Toluol, dessen Verhalten sonst etwas abweichend ist, wies die größten bisher beobachteten Potentialdifferenzen E (gegen 80 Volt) auf. Das Zeichen derselben war dasselbe wie bei Wasser, Nitrobenzol und Äther.

III. Lambs Theorie.

§ 24. Modifikation der Helmholtzschen Theorie durch Lamb. Außer dieser, auf Helmholtzs Anschauungen aufgebauten Theorie gibt es noch eine etwas abweichende Theorie der elektromotischen Erscheinungen, welche von Lamb²⁾ herrührt. Lamb verwirft die Helmholtzsche Annahme (1), daß die Bewegung der Flüssigkeit innerhalb des Bereiches der Doppelschichte den gewöhnlichen Gleichungen zäher Flüssigkeiten Genüge leiste, sowie die später eingeführte Annahme, daß die äußerste Schichte derselben an der festen Wand unbeweglich hafte. Er betrachtet die Doppelschichte als einen Kondensator, dessen Belegungen eine Distanz d besitzen, und dessen innere, der Flüssigkeit angehörende Belegung sich längs der anderen gleitend verschieben könne, so zwar, daß sie unter Einfluß einer tangentialen Kraft X eine Geschwindigkeit $u = X/\beta$ annehme, wo β der Koeffizient der gleitenden Reibung ist. Da unter dieser An-

¹⁾ Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie (4) 1914. p. 95.

²⁾ H. Lamb, Phil. Mag. 25. 52. 1888.

¹⁾ J. Stock, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie (4) 1913. p. 131.

nahme die Kraft X gleich ist dem Produkt der Ladungsdichte des Kondensators und des äußeren tangentialen Potentialgefälles $\partial\phi/\partial x$, so folgt:

$$X = \frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi d} \frac{\partial\phi}{\partial x} = \beta \bar{u}. \quad (37)$$

Somit wird sich die innere Kondensatorbelegung mit der Geschwindigkeit

$$\frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi d} \frac{J\sigma}{Q\beta}$$

in der Richtung der X -Achse bewegen, und die ganze Flüssigkeit im Kapillarrohr wird dieselbe Geschwindigkeit annehmen, falls kein hydrostatischer Druck entgegenwirkt, so daß das gesamte elektromotisch übergeführte Volumen betragen wird:

$$M = \frac{J\sigma}{\beta} \frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi d} \quad (38)$$

Wird der Koeffizient β gleich $\beta = \eta/l$ gesetzt, so sehen wir, daß diese Formel mit der Helmholtzschen (14) identisch wird, nur daß $(\phi_i - \phi_a)$ durch

$$\frac{l(\phi_i - \phi_a)}{d}$$

ersetzt ist. Ebenso erhält man mittels ziemlich einfacher Überlegungen die übrigen Formeln (17), (22), (26), aber alle noch mit dem Faktor l/d versehen.

§ 25. Vergleich beider Theorien. Sämtliche vorher erwähnten Versuche kann man somit natürlich in gleicher Weise auch als Bestätigung der Lambschen Theorie ansehen, und es läßt sich aus denselben kein direkter Anhaltspunkt zur Entscheidung zwischen den beiden Anschauungen gewinnen, so lange $(\phi_i - \phi_a)$ nicht auf andere Weise bestimmt wird.

Der Unterschied beruht im Grunde darauf, daß Helmholtz einen kontinuierlichen Übergang des Bewegungs- und Ladungszustandes annimmt, Lamb dagegen einen diskontinuierlichen. Würde die Dicke der Doppelschichte kleiner sein als Moleküldimensionen, so wäre wahrscheinlich Lambs Berechnungsmethode passender, ist sie dagegen erheblich größer, so wird Helmholtzs Anschauung der Wahrheit näher kommen. Da wir aber bezüglich jener Größe bisher auf sehr unsichere Vermutungen angewiesen sind, kann man

von vornherein keine Entscheidung fällen¹⁾. Gewissen, später näher zu entwickelnden Anschauungen Freundlichs u. a. zufolge würde allerdings die Helmholtzsche Theorie besser entsprechen.

Übrigens hat Helmholtz, wie schon bemerkt wurde, selbst auch die Möglichkeit einer Gleitung ins Auge gefaßt und hat für den elektromotischen Druck an Stelle von (17) die allgemeine Formel abgeleitet:

$$P = \frac{2K\left(\phi_i - \phi_a + \zeta \frac{\partial\phi}{\partial N}\right)E}{\pi(R^2 + 4R\zeta)}. \quad (39)$$

Daß Quinckes Versuche umgekehrte Proportionalität mit R^2 ergeben haben, sah er jedoch als Beweis dafür an, daß der Gleitungskoeffizient ζ gleich Null sei. Nun ist es ja allerdings möglich, daß die Größe 4ζ gegenüber R verschwindet, und daß trotzdem das Glied $\zeta\partial\phi/\partial N$ im Zähler ausschlaggebend auftritt. Andererseits ist aber zu bemerken, daß bisher ein Gleiten von tropfbaren Flüssigkeiten längs fester Wände noch nie einwandfrei konstatiert worden ist²⁾, daß selbst für die kleinsten von Perrin untersuchten Kügelchen sich das Stokessche Widerstandsgesetz als gültig erwiesen hat, und daß sogar die Anwendung auf elektrolytische Ionen Resultate ergibt, die der Größenordnung nach richtig sind. Es sind also die auf Kontinuität beruhenden hydrodynamischen Gleichungen für Flüssigkeiten angenähert anwendbar, selbst falls es sich um Bewegungen innerhalb von Gebieten handelt, die wenig größer sind als Moleküldimensionen.

Da übrigens die Formeln der Helmholtzschen Theorie einfacher sind als die der Lambschen Theorie, welche den vollständig unbestimmten Koeffizienten l/d enthalten, erscheint es naturgemäß, sich an die ersteren zu halten, solange nicht ihre Unhaltbarkeit nachgewiesen ist. Auch kann die Tatsache, daß bei verschiedenen Temperaturen sich fast konstante Potentialdifferenzen $(\phi_i - \phi_a)$ ergeben, als ein für jene Formeln sprechender Wahrscheinlichkeitsgrund angesehen werden, da dieselben somit tatsächlich die Abhängigkeit von der Zähigkeit richtig darzustellen scheinen (vergl. § 29).

¹⁾ Siehe dagegen die Versuche von Stock, § 37.

²⁾ Die entgegengesetzten Resultate von Helmholtz u. Piotrowski werden heute nicht anerkannt. — Vgl. Brillouin, Leçons sur la Viscosité. Paris 1907. — Arnold, Phil. Mag. 22. 755. 1911. Für Gase ist allerdings die Gleitung sicher nachgewiesen und quantitativ gemessen.

IV. Weitere Prüfungen der theoretischen Formeln.

§ 26. **Versuche von Dorn.** Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist eine Prüfung der Theorie im Bereiche der hier behandelten Erscheinungen nur insofern ausführbar, daß man für bestimmte Flüssigkeiten und Wandsubstanzen die Werte $K(\phi_i - \phi_a)$ (resp. $Kl(\phi_i - \phi_a)/d$ nach Lamb) aus Messungen berechnet, welche unter verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt sind, und dieselben untereinander vergleicht. Insbesondere handelt es sich um den Vergleich der mittels der Methoden der Elektromose und der Strömungsströme erhaltenen Resultate.

Da nun die früher erwähnten Versuche von Clark und Haga über Strömungsströme die Berechnung jener Größen nicht ermöglichten und auch infolge Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz Mißtrauen erregten, stellte Dorn¹⁾ weitere elektrometrische Messungen der mittels Durchpressens von Wasser durch Glaskapillaren erzeugten elektromotorischen Kraft an, wobei auch die Leitfähigkeit und die übertretende Flüssigkeitsmenge bestimmt wurden. Nachstehend geben wir die aus den Versuchsergebnissen nach Formel (22) berechneten $\phi_i - \phi_a$ wieder, wobei auch Länge, Weite der Röhren, der angewendete Druck und der gemessene spez. Widerstand σ angeführt seien:

L (mm)	$2r$ (mm)	P	$\sigma \cdot 10^8$	$(\phi_i - \phi_a) \cdot 10^2$ Volt
501	0.46	887	4.653	5.33
300	0.26	849	—	5.29
300	0.26	995	4.685	5.57
501	0.46	990	—	5.56
501	0.46	999	4.791	5.43
501	0.46	1010	8.123	5.32
138	0.21	1004	—	5.19

Eine andere Versuchsreihe bezog sich auf galvanometrische Messung des Strömungsstromes und der durchfließenden Wassermenge, woraus sich die Größe $\phi_i - \phi_a$ nach Formel (21) berechnen läßt. Diese Messungen ergaben nur bei den engen Kapillaren, für welche das Poiseuillesche Gesetz gültig war, annähernd übereinstimmende Werte:

$$\phi_i - \phi_a = 7.00, 6.78, 6.20, 5.87 \cdot 10^{-2} \text{ Volt.}$$

¹⁾ E. Dorn, Wied. Ann. **9**, 513. 1880; **10**, 46. 1880; siehe auch: ebd. **5**, 20. 1878; **8**, 119. 1879; **12**, 149. 1881.

Die erstere Versuchsreihe erweist deutlich die Einflußlosigkeit der Röhrenweite und -länge (für enge Kapillaren), und im ganzen stimmt der Wert für $(\phi_i - \phi_a)$ tatsächlich mit dem von Quincke aus Steighöhenmessungen erhaltenen 0.052 Volt genügend überein.

§ 27. **Versuche von Saxén.** Noch zutreffender erscheint es, an demselben Diaphragma beide Erscheinungen, die Elektromose wie auch den Strömungsstrom zu messen, wie dies Saxén¹⁾ getan hat. Es folgt dafür aus den Gleichungen (23), (25) die Beziehung:

$$\frac{M}{J} = \frac{E}{P}$$

Es wurde also bei einer und derselben Tonplatte einerseits das durch den Strom J transportierte Flüssigkeitsvolumen M , andererseits die durch den hydrostatischen Druck P bedingte Potentialdifferenz E gemessen. Um dabei den Einfluß der Polarisierung auszuschließen, wurden Elektroden aus demselben Metall verwendet, dessen Salzlösung benützt wurde. So ergaben sich folgende Werte:

Salz	Prozentgehalt	M/J	E/P
ZnSO ₄	0.75	0.3817	0.3790
	1.00	0.3461	0.3438
CuSO ₄	1.00	0.3850	0.3852
	2.00	0.2329	0.2371
CaSO ₄	0.50	0.5823	0.5880
	1.00	0.1157	0.1153

Die Übereinstimmung der Zahlen der 3. und 4. Kolonne ist also ganz vorzüglich. Bei Verwendung destillierten Wassers gelang es nicht, eine analoge Übereinstimmung zu erzielen, wohl deshalb, weil die Leitfähigkeit zu sehr von kleinen Verunreinigungen des Tones beeinflußt war, vielleicht auch wegen ungenügender Elimination der Polarisation.

§ 28. **Cruses Versuche über Elektromose durch Tondiaaphragmen, Abhängigkeit von Temperatur und Stromstärke.** Diese Schwierigkeit, bei Anwendung von Tondiaaphragmen und destilliertem Wasser konstante Werte zu erzielen, haben alle Beobachter bemerkt (Wiedemann, Quincke, Freund), insbesondere auch Cruse²⁾, welcher speziell den Einfluß von Temperatur und Stromstärke auf die elektromotische Überführung destillierten Wassers

¹⁾ U. Saxén, Wied. Ann. **47**, 46. 1892.

²⁾ A. Cruse, Phys. Ztschr. **6**, 201. 1905; Dissert. Göttingen 1905.

durch Ton-Diaphragmen (Pukallmasse) studierte. Cruse fand, daß erst nach stundenlangem Stromdurchgang sich konstante Werte der Elektromose einstellten und daß diese Endwerte von der Temperatur des Wassers und der Stromstärke sehr stark abhingen. Diese Tatsache erweckte in ihm starke Zweifel an der Gültigkeit der Formel (23) und überhaupt an der Berechtigung der Helmholtz'schen Theorie. Seinen Messungen zufolge würde die sogen. Wiedemannsche Konstante, d. i. die pro Stromeinheit übergeführte Wassermenge M/J :

1. mit zunehmender Temperatur θ bis zu einem Maximum (bei 35–40°) anwachsen und dann wieder abnehmen, wie dies die folgenden, einer Versuchsreihe entnommenen Werte der pro Sekunde mittels eines Stromes von 1 Ampère überführten Wassermengen (in cm^3) illustrieren:

θ	9.45	24.16	30.97	36.0	40.21	49.86	65.81
M/J	6.24	9.26	9.95	10.27	9.54	6.17	4.45

2. dieselbe wäre nur für kleine Stromstärken wirklich konstant, würde aber für größere Stromdichten zu einem Maximum zunehmen, um dann bei weiterer Steigerung wieder rapid abzunehmen. Letztere Erscheinung wäre in offenbarem Widerspruch mit der Theorie und Cruse meint, daß sie auf äußerer Reibung resp. Gleitung beruhe.

Dagegen hat jedoch Smoluchowski¹⁾ darauf hingewiesen:

1. daß ein ganz analoger Temperaturgang sich auch aus der Formel (23) ergibt, unter Annahme eines konstanten $(\phi_i - \phi_a)$, wenn man die Veränderlichkeit der Zähigkeit η und des spezifischen Widerstandes σ (geschätzt nach den von Cruse gemessenen Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden) berücksichtigt;

2. daß die scheinbare Abhängigkeit jener Werte von der Stromstärke sich auf die Erwärmung des Wassers im Diaphragma zurückführen läßt, welche für größere Stromstärken (bis über 1.6 Ampère) sehr beträchtlich war.

Es läßt sich also aus jenen Ergebnissen durchaus kein Einwand gegen die Helmholtz'sche Theorie ableiten. Übrigens dürfen dieselben nicht auf andere Flüssigkeiten verallgemeinert werden, indem z. B. für stark dissoziierte Elektrolyte zu erwarten steht, daß der Koeffizient σ/η von der Temperatur ziemlich unabhängig ist.

¹⁾ M. Smoluchowski, Phys. Ztschr. 6. 529. 1905. [Vol. I, p. 463. Ed.].

§ 29. Weitere Versuche über Temperatureinfluß und den Zusammenhang mit Änderung der Zähigkeit. In bezug auf den Einfluß der Temperatur sei auch eine Beobachtung von Perrin angeführt¹⁾, derzufolge die mittels einer gegebenen elektromotorischen Kraft durch ein Schwefeldiaphragma übergeführten Wassermengen von 0° bis 32° sich genau umgekehrt verhielten wie die Zähigkeit des Wassers, welche in diesem Intervall auf die Hälfte herabsinkt. Auch hier würde sich also $K(\phi_i - \phi_a)$ als von der Temperatur ziemlich unabhängig ergeben. Die gleiche Bemerkung machen Cameron und Öttinger²⁾, in der später noch zu besprechenden Arbeit betreffs der Potentialdifferenz $(\phi_i - \phi_a)$ für Glas — $1/3000$ norm. Lösung KCl, innerhalb Temperaturen 21° bis 32°.

Die genauesten hierher gehörigen Messungen sind aber wohl jene von Burton³⁾, welcher die kataphoretische Geschwindigkeit von Silberteilchen in Wasser bestimmte. Er fand bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte jener Geschwindigkeit:

θ	$V \cdot 10^5$	$\eta \cdot 10^4$	$\eta V \cdot 10^7$
3.0°	15.1	162	24.5
9.9	18.6	133	24.7
11.0	19.6	128	25.1
21.0	25.3	99.2	25.0
31.0	30.1	79.7	24.0
40.5	37.2	65.8	24.5

Aus der bemerkenswerten Konstanz der Werte des Produktes ηV folgt nach Formel (26) tatsächlich eine recht angenäherte Unveränderlichkeit der Potentialdifferenz der Doppelschichte.

In diesem Zusammenhang seien auch Versuche von Öttinger⁴⁾ erwähnt, welche sich auf die Erzeugung von Strömungsströmen mittels Durchströmens von Zuckerlösungen durch Glaskapillaren beziehen. Als Beispiel diene die nachstehende Tabelle, welche folgende Angaben enthält: die ungefähre Konzentration der angewendeten Zuckerlösung, die gemessene Zähigkeit η derselben, die beobachtete Potentialdifferenz E und den Quotienten derselben durch den angewendeten Druck P , multipliziert mit der Zähigkeit η :

¹⁾ J. Perrin, Journ. Chim. Phys. 2. 618. 1904.

²⁾ A. Cameron u. E. Öttinger. Phil. Mag. 18. 586. 1909.

³⁾ E. F. Burton, Phil. Mag. 17. 587. 1909.

⁴⁾ E. Öttinger, Phys. Ztschr. 13. 270. 1912.

Konz.	η	E	$E\eta/P$
40 Proz.	8.17	0.903	$2.21 \cdot 10^{-2}$
20	2.47	2.632	$2.01 \cdot 10^{-2}$
10	1.64	4.384	$2.19 \cdot 10^{-2}$

Die Konstanz der Werte der letzten Reihe weist darauf hin, daß die Potentialdifferenz $\phi_i - \phi_a$ in diesem Falle von der Konzentration nicht merklich abhängt. Dies gilt jedoch nur für den Fall, daß die Lösungen sorgfältig von Kohlensäure befreit waren; sonst verursachten die durch letztere bewirkten Änderungen der Leitfähigkeit erhebliche Störungen. Auch dann blieb aber der Wert $E\eta/P\sigma$ trotz der großen Unterschiede der Werte von η und σ merklich konstant, was mit der Formel (22) in bestem Einklang steht.

§ 30. Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit dem hydrostatischen Druck. Versuche von Cameron u. Öttinger. Riéty. Als Bestätigung der theoretischen Formeln können überdies noch Messungen angeführt werden, welche anlässlich anderer, später noch ausführlich zu besprechender Untersuchungen ausgeführt wurden, aber nebenbei die Gültigkeit einiger der von Quincke und Dorn erhaltenen Ergebnisse in erweitertem Umfang erwiesen haben.

So haben Cameron und Öttinger die durch Strömen von Wasser durch eine Glaskapillare (0.65 mm Weite) hervorgebrachte elektromotorische Kraft gemessen, wobei sie sowohl den angewandten Druck als auch (durch passende Verbindung der vier in die Röhre eingeschmolzenen Elektroden $\alpha, \beta, \gamma, \delta$) die wirksame Länge der Kapillaren variierten. Die nachstehende Tabelle, in welcher A den Gesamtdruckunterschied an den Enden der Kapillare (in mm Quecksilber), P den davon auf das Stück zwischen den Elektroden entfallenden Teil, E die beobachtete elektromotorische Kraft (in Volts) bezeichnet, beweist tatsächlich Konstanz des Verhältnisses E/P , soweit dies bei den mannigfachen Fehlerquellen (Unregelmäßigkeiten der Einschmelzstellen, Veränderung der Leitfähigkeit des Wassers) zu erwarten war:

A		P	E	$E/P \cdot 10^3$
249.5	$\alpha\beta$	57.4	0.398	6.94
249.8	$\beta\gamma$	89.8	0.571	6.36
249.1	$\alpha\gamma$	146.7	0.971	6.62
249.6	$\beta\delta$	152.6	0.959	6.27
248.3	$\alpha\delta$	208.7	1.351	6.47

A		P	E	$E/P \cdot 10^3$
380.9	$\alpha\beta$	87.6	0.593	6.76
381.6	$\gamma\delta$	96.1	0.490	5.10
380.7	$\beta\gamma$	136.8	0.815	5.96
381.3	$\alpha\gamma$	224.5	1.400	6.23
382.0	$\beta\delta$	233.4	1.307	5.60
382.2	$\alpha\delta$	321.3	1.914	5.96
575.0	$\alpha\beta$	132.2	0.833	6.30
567.7	$\beta\gamma$	204.0	1.197	5.87
594.4	$\alpha\gamma$	350.0	2.100	6.00

Die Weite der Röhre war übrigens schon nahe der Grenze gelegen, wo das Poiseuillesche Gesetz seine Gültigkeit verliert.

Innerhalb noch weiterer Grenzen wird die Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit dem Druck in einer Versuchsreihe von Riéty¹⁾ über Strömungsströme nachgewiesen, welche dieser Beobachter mittels Durchpressens einer 10%igen Lösung von CuSO_4 (mittels eines Cailletet-Apparates) durch sehr dünne Glaskapillaren erzeugte:

P (Atmosph.)	5	10	15	25	35	52.5	70	85	90
E Volt. 10^3	1.86	3.7	5.5	9.3	13.0	18.6	24.2	27.9	29.8
$E/P \cdot 10^4$	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.5	3.5	3.3	3.3

V. Weitere Bemerkungen über die Doppelschichttheorie.

§ 31. Billiters Kritik der Theorie Helmholtz'. Als Abschluß dieses, die formalen Gesetze der elektromotorischen Erscheinungen behandelnden Teiles mögen noch einige theoretische Bemerkungen betreffs einzelner Punkte der Theorie eingefügt werden.

So hat Billiter²⁾ gewisse Bedenken gegen die Helmholtzsche Auffassung der Doppelschichten vorgebracht. Nach Helmholtz würde eine elektrische Doppelschicht im ganzen die Ladung Null besitzen, indem die Dichten der beiderseitigen entgegengesetzten Elektrizitäten gleich groß sind, und infolgedessen würde sie keinerlei elektrostatische Fernwirkung ausüben. Billiters Einwände gegen Helmholtz' Erklärung der elektrischen Kataphorese dürften wohl auf Mißverständnissen beruhen. Billiter meint, daß sich die Kataphorese kleiner Teilchen und verwandte Erscheinungen nur dann

¹⁾ L. Riéty, C. R. 152. 1375. 1911.

²⁾ J. Billiter, Ann. d. Phys. 11. 902, 937, 1903.

befriedigend erklären lassen, wenn man annimmt, daß die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander nicht gleich sind. Der übrige Überschuß der einen Ladung würde dann den Bewegungsantrieb im elektrischen Felde vermitteln, wie wenn es sich um große Ionen handeln würde. Wie aus § 18 hervorgeht, ist eine solche Annahme zur Erklärung der Kataphorese durchaus nicht erforderlich, aber es lohnt sich wohl näher zu untersuchen, ob sie zulässig ist.

Soweit es sich um Elektromose oder Strömungsströme handelt, in welchen ja das äußere Gefäß ruhend vorausgesetzt wird, scheint es für die Gültigkeit der Formeln (14), (17), (22) ganz einerlei zu sein, ob die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander gleich sind oder nicht; es würde das nur die Potentialverteilung im äußeren Raum beeinflussen. Dagegen müßte der Unterschied bei der Kataphorese suspendierter Teilchen zum Vorschein kommen, da dann außer der durch (26) gegebenen Geschwindigkeit, welche von der gegenseitigen Verschiebung der beiden Belegungen herrührt, noch eine Translation der Teilchen als Ganzes, samt den anliegenden Flüssigkeitsschichten infolge der überschüssigen Ladung stattfinden müßte. Setzen wir z. B. bei denselben Kugelgestalt voraus, so würde der Ladungsüberschuß offenbar der Kugeloberfläche proportional sein, während der Reibungswiderstand nach Stokes' Gesetz $6R\pi\eta V$ betragen würde. Somit würde der Ladungsüberschuß eine dem Kugelradius proportionale Geschwindigkeit hervorrufen, und die Gesamtgeschwindigkeit wäre bestimmt durch eine Formel von der Gestalt:

$$V = \frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi\eta} + aR \quad (40)$$

Soweit aber bisher bekannt (vgl. § 19), scheint die kataphoretische Geschwindigkeit von der Teilchengröße unabhängig zu sein, was sehr gegen die Hypothese Billiters spricht. Auch wäre es wohl schwer begreiflich, warum Körper von großer Flächenausdehnung, wie z. B. Pulver, an denen die überschüssige Ladung sehr groß wäre, sich nicht nach außen wie elektrostatisch geladene Körper verhalten.

Andererseits bemerken wir aber, daß man von vornherein gar nicht nötig hat anzunehmen, daß $\phi_i - \phi_a$ den gesamten Potentialunterschied zwischen den beiderseitigen äußersten Grenzen der Doppel-

schicht bedeute. Es möge z. B. der Potentialverlauf in den Grenzschichten Glas-Wasser durch die untenstehende Figur dargestellt sein. Die in den Formeln auftretende Potentialdifferenz $\phi_i - \phi_a$ entspricht dann, wie aus deren Ableitung ersichtlich ist, nur dem verschiebbaren Teil der Doppelschicht (d. i. zwischen dem Inneren der Flüssigkeit und der an der Wand fest haftenden Schicht), welche wir als „aktive“ Potentialdifferenz bezeichnen können; der Wert derselben kann offenbar viel kleiner sein als die gesamte Differenz zwischen dem Inneren der Flüssigkeit und dem Inneren des festen Körpers. Hierauf werden wir in § 70 noch zurückkommen.

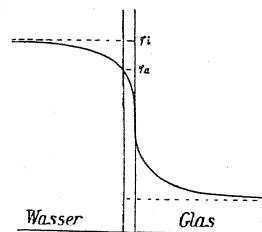


Fig. 1.

§ 32. Grenzflächen flüssiger Medien. Ausdrücklich sei hervor-
gehoben, daß die theoretischen Berechnungen sich auf den Fall Flüssigkeit — feste Wand beziehen, daß die Formeln daher nicht, wie das meistens geschieht, ohne weiteres auf Grenzflächen zweier Flüssigkeiten oder von Flüssigkeit und Gas übertragen werden dürfen. Denn in einem solchen Falle übt das elektrische Feld auf die beiderseitigen Grenzschichten Kräfte aus, und es müssen in beiden Flüssigkeiten Strömungen entstehen¹⁾; die Grenzfläche selbst wird im allgemeinen eine tangentielle Bewegung annehmen und der Bewegungszustand der Flüssigkeit wird verschieden sein von jenem, welcher den obigen Formeln zugrunde liegt. Dieselben dürften zwar in den meisten Fällen formell anwendbar bleiben, aber das auf diese Weise ermittelte $(\phi_i - \phi_a)$ wird nicht mehr dieselbe Bedeutung haben wie in den vorher behandelten Fällen. In diese Kategorie gehören z. B. die Beobachtungen von Quincke über elektrische Kataphorese von Gasbläschen und Flüssigkeitströpfchen, von Lewis²⁾ und R. Ellis³⁾ über Kataphorese von Öl- und Anilintröpfchen u. dergl.

Auch muß das Durchsprudeln von Gasbläschen durch Wasser,

¹⁾ Siehe z. B. W. Rybczyński, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie A, Janvier 1911. 40. — J. Hadamard, C. R. 153, 1785. 1911; 154, 109. 1912.

²⁾ W. C. Lewis, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. 4, 209. 1909.

³⁾ R. Ellis, Ztschr. f. phys. Chem. 78, 321. 1911.

die Fallbewegung von Quecksilbertröpfchen durch die Flüssigkeit bei kapillarelektischen Versuchen gewisse elektromotorische Kräfte erregen, analog jenen, die Dorn, Billiter, Mäkel beobachtet haben. Allerdings dürften diese Effekte an Größenordnung hinter den dabei unter Umständen zum Vorschein kommenden, eigentlich kapillarelektischen Erscheinungen, welche an Ausdehnung oder Schrumpfung der Grenzflächen gebunden sind, erheblich zurückstehen.

Hierher gehören ferner die Beobachtungen an freien, in Luft austretenden Ausflußstrahlen, wie solche von Dorn¹⁾, Elster²⁾, Gouré de Villemontée³⁾ angestellt wurden. Daß sich hierbei zwischen den verschiedenen Punkten eines solchen Strahles keine Strömungsströme konstatieren ließen, beruht wohl darauf, daß die mit der Flüssigkeitsoberfläche in Kontakt stehende Luft von der letzteren vollständig mitgerissen wird, und die Bewegung der Doppelschicht als Ganzes einem Konvektionsstrom vom Werte Null gleichkommt.

In bezug auf gasförmige Medien siehe übrigens § 72.

§ 33. Einfluß eines elektrischen Leitvermögens der Wand. Eine für die Gültigkeit der Formeln (23—26) ganz wesentliche Voraussetzung ist ferner, daß die Wände als Isolatoren angesehen werden können, denn die Berechnung stützt sich wesentlich darauf, daß die elektrischen Stromlinien in der Nähe der Wände tangential verlaufen. Es ist also nicht statthaft, jene Formeln ohne weiteres auf Diaphragmen und suspendierte Teilchen aus leitender Substanz zu übertragen, wie das so oft geschieht (siehe z. B. § 56); und zwar läßt sich leicht voraussehen, daß eine Eigenleitfähigkeit der Wände die beobachteten Effekte im allgemeinen verringern wird.

Die Formeln für Kapillarröhren (14), (17) bleiben dagegen auch für leitende Wände gültig, da hier die Stromlinien in jedem Falle den Wänden entlang verlaufen. Beobachtet man jedoch die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes, so muß diese durch eine Leitfähigkeit der Wand wohl beeinflusst werden. Nehmen wir z. B. an, daß der Widerstand der leeren Röhre sich zum Wider-

¹⁾ E. Dorn, Wied. Ann. 5. 29. 1878.

²⁾ J. Elster, Wied. Ann. 6. 553. 1879.

³⁾ G. Gouré de Villemontée, Journ. de Phys. 6. 59. 1897; Eclair. élect. 8. 491. 1896.

stand der eingeschlossenen Flüssigkeitssäule verhalte wie 1 : ω , so wird eine Potentialdifferenz E den Gesamtstrom

$$J = \frac{EQ}{L\sigma} (1 + \omega)$$

hervorrufen. Für den Fall des Gleichgewichtes muß sich derselbe mit dem konvektiven Strömungsstrom kompensieren, also folgt die zum Vorschein kommende Potentialdifferenz:

$$E = \frac{K(\phi_i - \phi_s)}{4\pi} \frac{P\sigma}{\eta(1 + \omega)}. \quad (41)$$

Dies wird qualitativ durch eine interessante Beobachtung von Zakrzewski¹⁾ bestätigt. Die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes in einer von Wasser durchflossenen, innen versilberten Glasröhre ist desto geringer, je dicker die Silberschicht; manchmal steigt sie plötzlich auf das Hundertfache und kann dann durch eine in der Nähe vor sich gehende Funkenentladung auf den ursprünglichen Wert zurückgebracht werden. Bekanntlich verhalten sich solche dünne Silberschichten wie Kohärer, hier kommt also wahrscheinlich die Erhöhung des ω in der Erniedrigung des E zum Vorschein.

§ 34. Einfluß der Turbulenz der Flüssigkeitsbewegung. Ausdrücklich sei auch auf die Bedingung hingewiesen, daß die Bewegung eine „langsame“ sei. Das heißt, daß sogen. „turbulente“ Bewegungen, in denen außer der Zähigkeit auch noch die Trägheit der Flüssigkeit zum Ausdruck kommt, wie z. B. Strömung durch weite Röhren, Bildung von Ausfluß-Strahlen und dergl., von der Anwendbarkeit der theoretischen Formeln prinzipiell ausgeschlossen sind. Bekanntlich ist es der Hydrodynamik noch nicht gelungen, derartige Fälle einer einfachen theoretischen Behandlung zuzuführen; daher ist vorderhand die Ausdehnung der Theorie auf solche Erscheinungen nicht zu erwarten. Offenbar bezieht sich diese Beschränkung insbesondere auf die Strömungsströme, während bei der Elektromose und Kataphorese die Bedingung der „Langsamkeit“ in der Praxis wohl immer erfüllt ist. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß infolge dieses Umstandes die Versuche von Ed-

¹⁾ C. Zakrzewski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1900. p. 224; Phys. Ztschr. 2. 146. 1900.

lund, teilweise auch solche von Clark, Dorn¹⁾ u. a. über den Anwendungsbereich der Formeln des § 15 hinausgehen. Namentlich bei Benutzung der Formel (21) treten in weiteren Röhren große Abweichungen auf; Dorn fand für solche das mit derselben in vollständigem Widerspruch stehende empirische Gesetz gültig, daß bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit u_m des fließenden Wassers die Stromstärke J dem Röhrendurchmesser ungefähr proportional ist.

Dagegen hat Edlund andere Resultate erhalten; aus seinen Angaben würde folgen, daß die Stromintensität für weite Röhren dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit proportional sei, ohne Rücksicht auf den Röhrendurchmesser. Eine Klarlegung mittels weiterer systematischer Versuche wäre erwünscht.

§ 35. Einfluß der Strömung in der Umgebung der Elektroden. Auf die Asymmetrie turbulenter Flüssigkeitsströmungen dürften wohl gewisse, von Zakrzewski (l. c.) bemerkte eigentümliche Asymmetrie-Erscheinungen zurückzuführen sein, indem z. B. die beim Durchströmen einer zwischen zwei weiteren Gefäßen eingeschalteten Kapillare auftretende elektromotorische Kraft wesentlich von der Lage derjenigen Elektrode abhing, die sich in der Nähe des Ausflußstrahles befand. Es können in solchen Fällen aber auch gewisse, von Helmholtz näher untersuchte Erscheinungen mitspielen, nämlich Ströme zwischen polarisierten Platinelektroden, hervorgebracht durch Bewegung einer derselben gegen die umgebende Flüssigkeit („Bewegungsströme“ und „Erschütterungsströme“²⁾).

Neuere Beobachtungen ähnlicher Art hat Billiter³⁾ angestellt (mit Verwendung von Quecksilber-Elektroden in verschiedenen Lösungen), sowie Pionchon⁴⁾, welcher behauptet, daß ganz allgemein die Bewegung einer in einen elektrolytischen Stromkreis eingetauchten Elektrode eine elektromotorische Wirkung hervorruft — ohne jedoch die Art derselben allgemein zu präzisieren.

Solche Erscheinungen fallen außerhalb des Rahmens der Helmholtzschen Theorie der elektromotischen Erscheinungen, da es sich bei dieser nur um Ströme handelt, die tangential zur Oberfläche verlaufen. Eingehendere systematische Untersuchungen der-

¹⁾ Siehe Literaturzusammenstellung in §§ 8 u. 26.

²⁾ H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 11. 737. 1880; Wissensch. Abh. I p. 899.

³⁾ J. Billiter, Ztschr. f. phys. Chem. 48. 542. 1904.

⁴⁾ Pionchon, C. R. 153. 47. 1911. Siehe auch St. Prokopin, Beibl. 37, 229. 1913.

selben sind noch ausständig und es ist fraglich, inwiefern hierbei das Zerreißen der Helmholtzschen Doppelschicht oder in gewissen Fällen auch andere Vorgänge, wie Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden, beteiligt sind.

§ 36. Strömungsströme beim Auftreffen von Flüssigkeitsstrahlen auf feste Wände. Gewissermaßen als diametrales Gegenstück zu den langsamen Bewegungen in Kapillarröhren seien einige Beobachtungen von Elster¹⁾ angeführt, in welchen die Potentialdifferenz zwischen den verschiedenen Punkten eines auf eine feste Platte schief auftreffenden Wasserstrahles gemessen wurde. Es zeigte sich, daß in der Umgebung des Auftreffpunktes ein erhebliches Potentialgefälle besteht, während dasselbe im freien Strahl sowie auch in den entfernteren Teilen der überströmten Platte verschwindend klein ist. Die Potentialdifferenz zwischen dem einströmenden Strahl und der abfließenden Flüssigkeit ist mithin von der Größe der Platte unabhängig (falls diese eine gewisse Grenze übersteigt). Sie ist unter sonst gleichen Verhältnissen proportional dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers und wächst mit dem Winkel zwischen Strahl und Normale zur Platte. Auch hängt sie in bedeutendem Maße vom Material der Platte ab, und zwar wächst die Wirksamkeit verschiedener Materialien in folgender Reihenfolge: Marmor (= 0), Schiefer, Seide, Asbest, Glimmer, Kautschuk, Kalkspat, Wachs, Glas, Porzellan, Schwefel, Schellack. Bei einer Schellackplatte betrug die elektromotorische Kraft 112 Volt für eine Ausflußgeschwindigkeit des Wasserstrahles von 22·5 m/sec.

In diesen Versuchen liefert also nicht ein hydrostatischer Überdruck, sondern die kinetische Energie des Flüssigkeitsstrahles die Kraft zur Verschiebung der elektrischen Doppelschicht Wasser-Platte, und es ist begreiflich, daß sich dieser Effekt in der Nähe der Auftreffstelle lokalisiert. Theoretisch ist diese Erscheinung noch nicht näher untersucht worden.

§ 37. Theoretisch zu erwartende Oberflächenleitung. Smoluchowski²⁾ hat darauf hingewiesen, daß in gewissen Fällen die Rückwirkung der Elektromose auf die ursprüngliche Potentialverteilung in Betracht zu ziehen ist; wenn nämlich die Grundlagen

¹⁾ J. Elster, Wied. Ann. 6. 553. 1879.

²⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1903. p. 182; Phys. Ztschr. 6. 529. 1905. [Vol. I, pp. 403 et 463. Ed.]

der Helmholtz-Lambischen Theorie der elektromotischen Erscheinungen richtig sind, so muß infolge der Bewegung der Doppelschicht ein Konvektionsstrom längs der Wände zustandekommen, welcher sich über dem ursprünglichen Leitungsstrom superponiert. Im Falle einer Kapillarröhre läßt sich die Größe desselben leicht berechnen. Benutzt man der Einfachheit wegen die Lambische Bezeichnungsweise, so ist die Flächendichte der Elektrizität auf den Kondensatorplatten, welche bei Lamb die Doppelschicht vertreten:

$$\epsilon = \frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi d}$$

und die Geschwindigkeit, welche dieselben unter Einfluß des Potentialgefälles $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ annehmen, wird:

$$v = \frac{l}{\eta} \epsilon \frac{\partial \phi}{\partial x}.$$

Somit wird der konvektive Oberflächenstrom per Längeneinheit des Umfanges der Röhre:

$$J_s = \epsilon v = \frac{l}{\eta} \left[\frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi d} \right]^2 \frac{\partial \phi}{\partial x}.$$

Das Verhältnis des konvektiven, als „Oberflächenleitung“ auftretenden Stromes zum Ohmschen Querschnitts-Strom wird also betragen:

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{l}{\eta} \left[\frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi d} \right]^2 \frac{S\sigma}{Q}, \quad (42)$$

wo S den Umfang, Q den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mit Benutzung der Helmholtzschen Berechnungsmethode würde man ganz analog erhalten:

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{1}{\eta} \left[\frac{K}{4\pi} \right]^2 \frac{S\sigma}{Q} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \phi}{\partial N} \right)^2 dN$$

was im Falle eines in der Doppelschicht von der Dicke d linearen Potentialverlaufes sich auf

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{S\sigma}{Q\eta d} \left[\frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi} \right]^2 \quad (43)$$

reduziert. Bei „isolierenden“ Flüssigkeiten und im Falle einer großen Oberflächenausdehnung der festen Wände (enge Kapillaren, Pulver

usw.) könnte dieser Oberflächenstrom den Ohmschen Strom bei weitem überdecken.

Gewisse Erscheinungen der Oberflächenleitung sind ja wohl bekannt, wie z. B. die Leitung längs Glas, Ebonit-Flächen; dabei spielen aber Verunreinigungen sowie die „Wasserhaut“ die Hauptrolle. Versuche, welche die obige theoretisch vorauszusehende Erscheinung einwandfrei erweisen würden, waren noch nicht bekannt; solche wären aus dem Grunde interessant, da sie nach obigen Formeln eine Schätzung der Dicke der Doppelschicht ermöglichen würden.

Derartige Versuche sind von Stock¹⁾ im Lemberger Physikalischen Institut angestellt worden, und zwar mit Benutzung von Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Methylalkohol, in welche sorgfältig getrockneter Quarzsand (dreierlei Sorten, von verschiedener Korngröße) hineingeschüttet wurde. Nitrobenzol ergab die besten Resultate; Toluol ist wegen zu geringer Leitfähigkeit und zu großen Abweichungen vom Ohmschen Gesetze nicht geeignet; die letztgenannten Flüssigkeiten dagegen zeigten wegen zu großer Leitfähigkeit weniger deutliche Effekte. Bei gutleitenden wässrigen Salzlösungen ist die Oberflächenleitung natürlich ganz zu vernachlässigen. Bezeichnet man also das in letzteren beobachtete Verhältnis der Leitfähigkeit mit Quarzpulver zur Leitfähigkeit ohne Quarzpulver mit

$$\beta = \frac{J_q}{J_0},$$

so gibt der Vergleich dieses Wertes mit dem entsprechenden, in Nitrobenzol beobachteten Verhältnis

$$\gamma = \frac{J_s + J_q}{J_0}$$

ein Mittel, um den Oberflächenstrom J_s vom Querschnittstrom J_q abzusondern. Man erhält nämlich

$$\frac{J_s}{J_q} = \frac{\gamma - \beta}{\beta};$$

andererseits läßt sich die Größenordnung des Verhältnisses S/Q der zwischen den Sandkörnern befindlichen Kanäle unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Körner aus dem von der Kornsubstanz

¹⁾ J. Stock, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 4, 1912. p. 635.

eingenommenen (durch Wägung ermittelbaren) Volumprozent ϕ berechnen nach der Formel:

$$\frac{S}{Q} = \frac{1}{r\sqrt{\beta(1-\phi)}} \sqrt[3]{\frac{36\phi^2}{\pi^2}}$$

Somit hat man alle nötigen Daten, um die Größenordnung der Dicke der Doppelschicht d zu bestimmen, wenn man den Wert $K(\phi_i - \phi_a)$ beispielsweise aus den elektromotischen Versuchen von Coehn und Raydt (§ 46) entnimmt. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte des Kornradius in Zentimeter, des Quotienten β , ferner die für Nitrobenzol beobachteten Werte des Quotienten γ , des spezifischen Widerstandes σ , sowie der von Stock nach Formel (43) berechneten Dicke der Doppelschicht d zusammengestellt:

r	β	γ	$\sigma \cdot 10^{-7}$	$d \cdot 10^7$
0.013	0.28	0.47	3.16	1.7
0.00085	0.33	1.59	2.98	4.7
		4.95	10.0	4.3
0.0001	0.40	8.32	4.29	7.2
		18.23	10.1	7.4

Bei Anwendung des feinsten Quarzpulvers war also die Leitfähigkeit unter Umständen bis 20 mal größer als in der reinen Flüssigkeit, dagegen war hier der Kornradius nicht so genau bestimmbar; beim grübsten Pulver war dagegen der ganze Effekt viel geringer, daher dürfte der aus den Versuchen mit der mittleren Sorte resultierende Wert: $d = 4.5 \cdot 10^{-7}$ cm das meiste Vertrauen verdienen. Es läßt sich mit Hilfe desselben die in den Grenzschichten befindliche elektrische Ladungsdichte

$$\frac{K(\phi_i - \phi_a)}{4\pi d}$$

abschätzen, sowie die mittlere Entfernung der dieselbe zusammensetzenden Ionen. Letztere würde diesen Versuchen zufolge ungefähr $6.5 \cdot 10^{-7}$ cm betragen, wäre also von derselben Größenordnung wie deren Abstand von der Wand und von höherer Größenordnung als die Molekulardurchmesser.

Die Interpretation dieser Resultate wäre verschieden, wenn man die Lambertsche Theorie als Grundlage annehmen würde. Es wären in diesem Falle die in der letzten Reihe der Tabelle angegebenen Zahlen nicht als Werte von d , sondern als Werte des Koeffizienten

der äußeren Reibung l (in Formel 42) anzusehen. Eine Weiterführung dieser für die ganze Theorie der Elektrosrose hochwichtigen Versuche unter geänderten Versuchsbedingungen ist sehr erwünscht. Die Ergebnisse sind durch eine zweite Arbeit J. Stocks¹⁾ bestätigt worden, in welcher der Verfasser die kataphoretischen Ströme untersuchte, die in Nitrobenzol durch zu Boden sinkendes Quarzpulver hervorgerufen werden. Man kann nämlich aus der Abhängigkeit der hierbei entstehenden elektromotorischen Kraft E von der gemessenen Pulvermenge die Größe des Potentialsprunges $(\phi_i - \phi_a)$ und die Größe der Oberflächen-Leitfähigkeit, beziehungsweise die Dicke der elektrischen Doppelschicht ermitteln. Aus der von Stock ausgeführten Berechnung, deren Details hier zu weit führen würden, resultieren für Nitrobenzol-Quarz die Werte $(\phi_i - \phi_a) = 0.053$ Volt und $d = 4.5 \cdot 10^{-7}$ cm, welche letzterer zufälligerweise genau mit dem früher hierfür erhaltenen Werte übereinstimmt.

§ 38. Leitfähigkeit von Suspensionen und kolloidalen Lösungen. Auch die elektrische Kataphorese suspendierter Teilchen muß mit einer analogen Wirkung verknüpft sein: es muß die Leitfähigkeit einer hinreichend fein zerteilten Emulsion, bzw. Suspension, größer sein als die des reinen Lösungsmittels, sogar wenn die suspendierte Substanz selbst schlechter leitet.

Auch für diese Folgerung könnte man viele Belege anführen, indem kolloidale Lösungen in der Regel erheblich besser leiten als Wasser, doch sind genau definierte Messungen, die man mit der Formel quantitativ vergleichen könnte, bisher an solchen nicht gemacht worden. Es sind nämlich, wie namentlich Whitney und Blake²⁾ gezeigt haben, in den meist untersuchten Metallösungen immer erhebliche Spuren von Elektrolyten zugegen, deren Entfernung nur sehr schwer gelingt. Dies zeigte sich namentlich in folgendem: wenn aus einer kolloidalen Goldlösung das suspendierte Gold durch elektrische Kataphorese abgeschieden und dann wieder

¹⁾ J. Stock, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, A. 1913. p. 131. Vgl. § 23.

²⁾ W. R. Whitney u. J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26. 1339. 1904. Siehe auch z. B. J. Duclaux, C. R. 140. 1468. 1905; Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. 3. 126. 1908. — A. Lottermoser, Ztschr. f. phys. Chem. 60. 451. 1907; 62. 359. 1908. — G. Malfitano, C. R. 139. 1221. 1904; 143. 172. 1906.

in reinem Wasser aufgelöst wurde, so verminderte sich bei jeder solchen Operation die elektrische Leitfähigkeit. Bei fünfmaliger Wiederholung sank sie von $13.2 \cdot 10^{-6}$ bis auf $1.8 \cdot 10^{-6}$, während das reine Wasser eine Leitfähigkeit von $1.3 \cdot 10^{-6}$ besaß. Es ist also fraglich, inwieweit der geringe übrig bleibende Unterschied wirklich auf der Gegenwart der suspendierten Goldteilchen beruht. Allerdings sind kolloidale Metallösungen wegen der äußerst geringen Sättigungskonzentration zu derartigen Versuchen überhaupt nicht geeignet.

Dagegen haben Stocks Messungen der Leitfähigkeit von Suspensionen von Quarzpulver in Nitrobenzol den theoretisch erwarteten Effekt klar erwiesen. (Vgl. § 32).

VI. Mitwirken der Elektromose bei anderen Erscheinungen.

§ 39. Technische Anwendungen. In der Praxis kann man die Elektromose als Mittel zur Entwässerung feuchter Substanzen, z. B. Torf verwerten. So gibt z. B. Graf v. Schwerin¹⁾ an, daß aus 85–90% Wasser enthaltendem Torf durch 13–15 Kilowattstunden 1 m³ Wasser zur Kathode hin entfernt wird, was einem Fünftel des Brennwertes des Torfs entspricht, während Trocknung mittels Wärme den ganzen Brennwert des Torfes aufbrauchen würde. Auch beim Gerben von tierischen Häuten wird die Elektromose mit Vorteil verwendet²⁾.

§ 40. Lemströms Versuche. Daß ein elektrischer Strom längs befeuchteter Glaswände eine Strömung des Wassers im Sinne des elektrischen Stromes hervorruft, kann man nach Lemström³⁾ augenfällig zeigen, indem man eine Kapillarröhre senkrecht in Wasser eintaucht und zwischen dem Wasser und einer über der Röhre in Luft angebrachten Spitze eine Elektrizitätsquelle von hoher Spannung (z. B. Influenzmaschine) einschaltet. Ist die Spitze Kathode, so steigt das Wasser am Rande des Meniskus in die Höhe und bildet mit der Zeit Tropfen oberhalb desselben. Lemström meint, daß auch der von ihm untersuchte Einfluß der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs auf diesen Erscheinungen beruhe. Vgl. auch § 54.

¹⁾ Graf v. Schwerin, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 62. 1897; 9. 739. 1903.

²⁾ F. Roeber, Wied. Ann. 57. 897. 1896.

³⁾ S. Lemström, Ann. d. Phys. 5. 729. 1901. Siehe auch frühere ähnliche Versuche von A. Roiti, Beibl. 4. 58 und D. Gernez, C. R. 89. 303. 1879.

§ 41. Einfluß auf das osmotische Gleichgewicht bei Membranen. Auch bei Messungen des osmotischen Druckes kann die Elektromose unter Umständen eine Rolle spielen. So untersuchte Girard¹⁾ das osmotische Gleichgewicht zwischen zwei durch eine tierische Membran (Schweinsblase) getrennten isotonischen Lösungen, z. B. einer Zuckerlösung und einer Weinsäurelösung, und fand dabei eine merkliche Störung des Gleichgewichts, welche er der Elektromose zuschreibt, die durch die Konzentrations-Potentialdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten („champ actif“) hervorgerufen wird. Girard stützt seine Ansicht durch einige Versuche qualitativer Natur; seine Angaben genügen nicht zur theoretischen Berechnung dieser Fehlerquelle nach § 16, doch erscheint es ganz wahrscheinlich, daß letztere unter Umständen (in sehr verdünnten Lösungen) sogar den Einfluß des osmotischen Druckes verdecken könnte.

§ 42. Einfluß auf elektrolytische Überföhrungszahlen, Hittorfs Schlierenphänomen. Hittorf²⁾ bemerkte, daß die Elektromose auch bei den Versuchen über elektrolytische Überföhrung der Ionen eine Fehlerquelle bildet, falls Tonscheidewände oder Membranen zur Trennung der kathodischen und anodischen Flüssigkeit verwendet werden. Bei näherem Studium dieser Erscheinungen zeigte sich, daß Ton und pflanzliche Diaphragmen bei allen untersuchten Lösungen (KCl, NH₄Cl, NaCl, BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, CdCl₂, CuSO₄) normale Kataphorese in der Richtung gegen die Kathode zu hervorbrachten. Dagegen war dies bei Verwendung von tierischen Membranen und Pergamentpapier nur für die Salze und Hydroxyde der Alkalien der Fall, während Salze mehrwertiger Metalle sowie Säuren Kataphorese im umgekehrten Sinne zeigten. Hierbei trat in den letzteren noch ein sekundäres Phänomen auf, welches nach diesem Beobachter „Hittorfsches Schlierenphänomen“ genannt wird: bei entsprechender Beleuchtung wurden nämlich in der Nähe der Membran von derselben ausgehende Schlieren sichtbar, deren Entstehung

¹⁾ P. Girard, C. R. 148. 1047. 1909; 153. 401. 1911.

²⁾ W. Hittorf, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 613. 1902; 43. 2. 1903. In Membranen finden erhebliche Änderungen der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen statt: W. Bein, Ztschr. f. phys. Chem. 27. 1. 1898; N. Cybulski und D. Borkowski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 4. Avril 1909, p. 660. Das könnte vielleicht mit den oben beschriebenen Erscheinungen zusammenhängen.

Hittorf darauf zurückführt, daß bei der elektrischen Endosmose die Lösung in einen konzentrierteren, mit der Flüssigkeitsströmung durch die Membran übertretenden, und in einen verdünnteren, vor der Membran zurückbleibenden Teil gespalten wird.

Weitere Einzelheiten lieferten die an Goldschlägerhaut angeordneten Versuche Curio¹⁾. Sie erwiesen die Existenz des Phänomens auch für die Salze der Alkalien und bewiesen, daß diese Erscheinung nicht, wie Hittorf meinte, bei stärkeren Konzentrationen aufhört, sondern daß zur Ausbildung derselben in konzentrierteren Lösungen nur entsprechend längere Stromdauer erforderlich ist. Dies dürfte sich, nebstbei bemerkt, aus der Regel van der Vens (§ 53) erklären, daß die durch einen gegebenen Strom übergeführte Lösungsmenge der Konzentration annähernd umgekehrt proportional ist, was mit der Gestalt der Formel (23) zusammenhängt.

Im übrigen erscheint jedoch die Natur jenes Phänomens noch immer nicht aufgeklärt; die Sache ließe sich auf eine gewisse Halbdurchlässigkeit der Membran zurückführen, falls die konzentriertere Lösung sich vor derselben anhäufen und die verdünntere durch dieselbe hindurchtreten würde. Nun ist aber in der Regel das Umgekehrte der Fall, gleichsam als ob die Membran ein spezielles Adsorptionsvermögen für die gelösten Substanzen besitzen würde.

§ 43. Elektrosthenolyse. Coehn²⁾ erklärt auch das Zustandekommen der Abscheidung von Metallen in Kapillarspalten einer in gewissen Elektrolyten (z. B. AgNO_3 -Lösung) befindlichen trennenden Wand — welche von Braun³⁾ entdeckt und mit dem Namen Elektrosthenolyse belegt wurde — auf Grundlage der elektromotischen Erscheinungen. Handelt es sich z. B. um einen feinen Sprung eines Reagenzröhrchens, welches innen die Kathode enthält, außen der Anode gegenübersteht, so entsteht in diesem Spalt eine Verschiebung der positiven, der Flüssigkeit angehörenden Belegung der Doppelschichte von außen nach innen. Der äußere Spaltrand bildet eine Austrittsstelle von positiven Ionen, also Kathode, der innere fungiert als Anode. An ersterem kann es also zur Abscheidung

¹⁾ O. Curio, Über elektr. Osmose, Diss. Münster 1908.

²⁾ A. Coehn, Ztschr. f. phys. Chem. 25. 651. 1898; eine andere Erklärung gibt H. Freundlich, Kapillarchemie. 1909. p. 250.

³⁾ F. Braun, Wied. Ann. 42. 450. 1891; 44. 470. 1891.

einer minimalen Metallmenge kommen, doch wird dieselbe unter gewöhnlichen Umständen unsichtbar bleiben, da sie einen Mittel-leiter bilden wird, der auf der einen Seite ebensowohl wächst, als er auf der anderen Seite abnimmt. Nur dann wird die abgeschiedene Menge beträchtlich anwachsen können, wenn die kathodische Abscheidung ohne entsprechende anodische Auflösung erfolgt, und zwar findet das statt, wenn

- a) das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift (Platinsalze, Goldchlorid),
- b) sich unlösliche Verbindungen an der Anode bilden, z. B. Superoxyde (z. B. bei der Elektrolyse von AgNO_3 , $\text{Pb(NO}_3)_2$, $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$),
- c) bei Oxydsalzen, deren Anion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann (Cu_2Cl_2 , FeSO_4 , CoSO_4).

C. Abhängigkeit der Doppelschichte von der chemischen Natur der Stoffe.

I. Resultate elektromotischer Untersuchungsmethoden.

§ 44. Einheitliche Stoffe, ältere Resultate. Insoweit haben wir bloß die rein formalen Gesetze der elektromotischen Erscheinungen betrachtet und haben dabei die Doppelschichttheorie in allen Punkten bestätigt gefunden, welche bisher einer experimentellen Kontrolle unterzogen worden sind. Nun wollen wir zu den Betrachtungen übergehen, welche die Abhängigkeit dieser Erscheinungen von der Natur der Flüssigkeit und der daran grenzenden festen Wand betreffen.

Unter den älteren Arbeiten sind hier insbesondere die §§ 5–7 referierten Arbeiten von Quincke in Betracht zu ziehen, welche zeigten, daß Wasser in Berührung mit den verschiedensten Substanzen sich immer im Sinne des positiven Stromes bewegt, also eine positive Ladung besitzen muß, während die Wand negativ geladen ist. Auch reiner Alkohol verhält sich analog. Dagegen wird Terpentinöl gegenüber jenen Substanzen in der Regel umgekehrt übergeführt, nur gegenüber Schwefel verhält es sich so wie Wasser.

Bemerkenswert ist, daß Wasser in Berührung mit Eis negativ elektrisch wird; dies beweisen die von Sohncke¹⁾ angestellten Versuche über Strömungsströme in Eiskapillaren, sowie auch Ver-

¹⁾ L. Sohncke, Wied. Ann. 28. 550. 1886.

suche von Elster, analog den im § 36 beschriebenen, in welchen ein Wasserstrahl auf eine Eisplatte auffiel.

§ 45. Coehns qualitative Regel. Der einzige Versuch, eine ganz allgemeine Regel für die Potentialdifferenz der Doppelschichten verschiedener Stoffe aufzustellen, stammt von Coehn¹⁾. Dieser Autor stellte, gestützt auf die eben besprochenen Resultate, sowie auf Versuche verschiedener Beobachter über Elektrizitätserregung bei Reibung fester Stoffe²⁾, die Regel auf: Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante. Das entgegengesetzte Verhalten von Wasser ($K=81$), Alkohol ($K=26$) einerseits, Terpentinöl ($K=2.2$) andererseits, gegenüber den meisten Substanzen würde sich demnach aus den extremen Werten ihrer Dielektrizitätskonstanten erklären, ebenso daß Schwefel ($K=2.0$) in diesen Flüssigkeiten sich gleich verhält. Zur Kontrolle führte Coehn eine Reihe von weiteren qualitativen Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten in Glasröhren aus, deren Wand infolge Erhitzens und Eintauchens in Wasser von zahlreichen Sprüngen durchsetzt war, und so als Diaphragma dienen konnte. Als Stromquelle wurde ein Induktorium verwendet, und der elektromotische Vorgang wurde an der Niveauänderung der eingebrachten Flüssigkeit verfolgt. In anderen Versuchen wurde das Diaphragma in der Weise gebildet, daß Glas- oder Schwefelpulver in ein Röhrchen eingestampft wurde. So ergab sich folgende Tabelle, wo die Zeichen + oder — den Sinn der Ladung gegen den festen Körper bedeuten:

	K	Glas	Schwefel		K	Glas	Schwefel
Wasser . . .	80.9	+	+	Amylformiat . . .	7.7	+	+
Glycerin . . .	56.2	+	+	Anilin . . .	7.22	+	+
Nitrobenzol . .	32.2	+	+	Äthylacetat . . .	6.16	+	—
Methylalkohol .	32.6	+	+	Propionsäure . .	5.50	—	+
Äthylalkohol .	25.8	+	+	Äthylbutyrat . .	5.3	+	+
Propylalkohol .	22.8	+	+	Amylacetat . . .	5.2	+	—
Allylalkohol . .	21.6	+	+	Chloroform . . .	5.02	—	—
Aceton . . .	21.8	+	+	Äthyläther . . .	4.25	—	+
Aldehyd . . .	18.6	+	+	Buttersäure . . .	3.16	—	—
Amylalkohol . .	16.0	+	+	Valeriansäure . .	3.06	—	—

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

²⁾ Insbesondere handelt es sich um die von Riess, Riecke, Ritter, Hoorweg angegebenen „Spannungsreihen“ fester Dielektrika.

	K	Glas	Schwefel		K	Glas	Schwefel
Benzaldehyd . .	14.5	+	+	Schwefelkohlenstoff .	2.63	—	—
Essigsäure . . .	9.7	+	+	Xylol	2.57	—	?
Äthylformiat . .	9.1	+	+	Toluol	2.36	—	?
Äthylbromid . .	8.9	+	+	Benzol	2.25	—	?
Methylacetat . .	7.7	+	+	Terpentinöl . . .	2.23	—	—

Im ganzen stimmte also die Regel und es ist möglich, daß die wenigen Abweichungen auf Verunreinigungen u. dergl. beruhen. Die Art des Glases schien gleichgültig zu sein, mit Ausnahme gegenüber Propionsäure, woraus Coehn schließt, daß K für die verwendeten Glassorten 5.5—6.16 betragen habe. Auch wurde Kataphorese von Tröpfchen einer Flüssigkeit in einer anderen beobachtet, und daraus ergab sich für Terpentin, Schwefelkohlenstoff, Äther, Nitrobenzol negative Ladung gegen Wasser, ebenso auch für Nitrobenzol gegen Glycerin.

§ 46. Coehns quantitatives Ladungsgesetz. Schon in dieser Arbeit bemerkt Coehn mit Rücksicht auf die früher zitierten Versuche von Tereschin (§ 5), daß sein Ladungsgesetz auch quantitative Gültigkeit haben dürfte, und dieser Gedanke wird in einer nachfolgenden, im Verein mit Raydt ausgeführten Arbeit¹⁾ in der Form ausgesprochen: „Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer DK. positiv gegen den Stoff mit niedrigerer DK. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der DK. der sich berührenden Stoffe“. Als Grundlage diente hierzu eine systematische Untersuchung der Steighöhen von 24 Flüssigkeiten nach der Quinckeschen Steighöhenmethode. Benutzt wurde ein ziemlich komplizierter Apparat mit getrennter Überführungskapillare und Steighöhenkapillare; letztere blieb mit einer und derselben Flüssigkeit (Methylalkohol) gefüllt, wodurch der Einfluß der Verschiedenheiten der Oberflächenspannung beseitigt war, während die Überführungskapillare samt den beiderseitigen weiteren Anschlußgefäßen, durch ein mit Quecksilber gefülltes weites U-Rohr getrennt, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde. Um Verunreinigungen zu verhüten, wurde für jede Flüssigkeit eine eigene Überführungskapillare verwendet, und es wurden jedesmal zwei Vergleichsversuche mit Aceton angestellt. Eigentümlich ist die Kürze der be-

¹⁾ A. Coehn u. U. Raydt, Ann. d. Phys. 30. 777. 1909.

nutzten Kapillaren ¹⁾ (etwa 5 mm lang, 0.13–0.55 mm weit); die Spannung (440 Volt) wurde durch Platindrähte, welche sich zu beiden Seiten der Kapillare befanden, zugeführt.

Um das ausgesprochene Gesetz zu begründen, verfahren die Verfasser derart, daß sie es als gültig annehmen und daraus die Dielektrizitätskonstanten K_x der angewandten Flüssigkeiten berechnen, indem die relativen, auf Aceton bezogenen Steighöhen h/h_0 als Maß der Potentialdifferenzen angesehen werden:

$$\frac{h_x}{h_0} = \frac{\varphi_x - \varphi_{\text{Glas}}}{\varphi_0 - \varphi_{\text{Glas}}} = \frac{K_x - K_{\text{Glas}}}{K_0 - K_{\text{Glas}}}$$

Da der Wert K_0 für Aceton selbst weniger genau bekannt ist als jener für Wasser, wurde derselbe aus Beobachtung der relativen Steighöhen im Vergleich mit Wasser bestimmt, so daß sich die Schlußformel ergab:

$$K_x = \frac{h_x}{h_0} \frac{h_0}{h_w} [K_w - K_{\text{Glas}}] + K_{\text{Glas}}$$

worin $K_w = 81$, $h_0 = 60$, $h_w = 210$, $K_{\text{Glas}} = 6.0$.

Die zweite Kolonne der nachstehenden Tabelle gibt die derart aus den beobachteten h_x berechneten Resultate, welchen in Kolonne 3 die anderweitig bestimmten Werte von K_x gegenüberstehen.

	h_x	K_x ber.	K_x gem.	$\frac{\varphi_x - \varphi_a}{\varphi_0 - \varphi_a}$
Wasser	+ 210	81	81	1.14
Nitromethan	+ 70	31	56	0.55
Nitrobenzol	+ 88.5	37.6	37.2	1.05
Acetonitril	+ 106	43.6	36.4	1.31
Methylalkohol	+ 80	34.5	34	1.03
Nitroäther	+ 37.75	19.5	29	0.57
Nitrotoluol	+ 51	24.2	27	0.83
Aceton	+ 60	27.5	26.5	1.00
Acetylaceton	+ 57	26.5	26	0.97
Äthylalkohol	+ 58	26.6	25.5	1.01

¹⁾ Dies scheint mir ein etwas bedenklicher Umstand zu sein, da das starke Potentialgefälle eine Fehlerquelle mit sich bringen könnte: es mußten nämlich gleichzeitig an der Oberfläche Flüssigkeit–Glas statische Ladungen bestehen, da das Potential des umgebenden Thermostaten auf dem Potential der einen End-Elektrode gehalten wurde.

	h_x	K_x ber.	K_x gem.	$\frac{\varphi_x - \varphi_a}{\varphi_0 - \varphi_a}$
Propylalkohol	+ 48	23.2	22.4	0.94
i Butylalkohol	+ 29.5	16.5	18.75	0.69
Acetophenon	+ 37	19.2	18.6	0.88
Methyläthylketon	+ 38	9.6	18.4	0.91
Äthylnitrat	+ 35	18.6	17.7	0.87
Methylpropylketon	+ 34	18.2	16.75	0.90
Benzaldehyd	+ 19	12.8	14	0.60
Pyridin	+ 14.4	11.3	12.4	0.51
Äthylenchlorid	+ 11.6	10.2	11.1	0.46
Methylacetat	+ 9.5	9.4	8.0	0.52
Anilin	+ 7.8	8.8	7.3	0.47
Chloroform	– 1.67	5.4	5.18	– 0.14
Äthylbromid	– 2.95	4.95	4.87	– 0.27
Benzol	– 8.9	2.8	2.4	– 1.64

§ 47. Berichtigte Gestalt des Ladungsgesetzes. Die Zahlen der zweiten und dritten Kolonne zeigen mit gewissen Ausnahmen allerdings eine auffallende Übereinstimmung, was die Verfasser als Beweis des obigen Satzes ansehen. Doch bemerken wir, daß die theoretische Grundlage dieser Überlegungen einer Revision bedarf, indem Coehn und Raydt die Formel (17) in ihrer ursprünglichen, von Helmholtz angegebenen Gestalt anwenden, welche den Faktor K nicht enthält. Helmholtz ist hier zweifellos ein Versehen untergelaufen, und eine richtige Berechnung muß dem Einfluß der Dielektrizitätskonstanten in der im § 11 angegebenen Weise Rechnung tragen.

Wird aber die berichtigte Formel (17) angewendet, so ergeben sich die in der vierten Kolonne angeführten relativen Werte des Potentialsprunges $\phi_i - \phi_a$ (bezogen auf $\phi_i - \phi_a$ für Aceton = 1, da leider die Daten zur Berechnung der absoluten Werte nicht genügen). Anstatt der in ihrer Größenordnung für die verschiedenen Flüssigkeiten so weit auseinanderliegenden, für Glas – Wasser bis über 5 Volt betragenden Potentialdifferenzen, deren Größe schon manchen Autoren Bedenken einflößte ¹⁾, muß man also tatsächlich für die verschiedensten Flüssigkeiten in Berührung mit Glas Potentialsprünge der gleichen Größenordnung (von etwa 0.05 Volt) annehmen.

¹⁾ Siehe z. B. A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18. 586. 1909. M. Smoluchowski. III.

Dasselbe betrifft auch weitere Messungen der Verfasser, in welchen Mischungen von Aceton-Benzol und Aceton-Methylacetat angewendet wurden, sowie jene, in welchen die Temperaturabhängigkeit der Steighöhe von Aceton und Wasser ¹⁾ (für Temperaturen von 0—35°) bestimmt wurde. Nebstbei wurde bemerkt, daß Quarz ungefähr dieselben Steighöhen gibt wie Glas, sowie daß auch in einer Diamantkapillare ($K=6.5$ bis 7) Wasser, Aceton, Methyläthylketon und Methylacetat positive Werte von ähnlicher Größe wie in Glas, Chloroform geringe negative Werte aufwiesen.

Nach alledem würde aus den Arbeiten von Coehn und Raydt hervorgehen, daß der erste Teil des Ladungsgesetzes, betreffend den Sinn der Potentialdifferenz der Doppelschicht, auf tatsächlicher Grundlage beruht; das quantitative Ergebnis derselben wäre jedoch dahin auszusprechen, daß die Differenz der D. K. die Größe der Aufladung bestimmt, oder daß der Wert des Potentialsprunges in allen Fällen von ungefähr derselben Größenordnung ist.

Auch der erste Teil des Ladungsgesetzes kann jedoch auf keinen Fall Allgemeingültigkeit beanspruchen, denn Untersuchungen, welche im folgenden näher besprochen werden sollen, haben gezeigt, daß minimale Zusätze von Säuren, Salzen u. dergl., welche die Dielektrizitätskonstante nicht merklich beeinflussen können, schon genügen, um den Sinn der Doppelschichtladung umzukehren. Coehn selber schränkt die Gültigkeit jener Regel auf „Dielektrika“ ein. Doch bedarf dieser Begriff wohl noch der Präzisierung durch weitere Untersuchungen.

§ 48. Lösungen, Zusammenstellung älterer Versuche. Daß der Potentialsprung der Doppelschicht für Lösungen verschieden ist von jenem des Wassers und daß er von der Konzentration abhängt, ging schon aus den Messungen von Wiedemann und Freund für Tondiaphragmen hervor.

Helmholtz benutzte die Angaben Wiedemanns, um die betreffenden Werte für sehr verdünnte Lösungen von H_2SO_4 , $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$ zu berechnen, wobei sich mit Berücksichtigung

¹⁾ Das in § 44 angegebene Verhalten von Wasser gegen Eis scheint der Coehnschen Regel zu widersprechen, da Eis eine $K=3$ besitzt. Coehn beiseitigt jedoch diese Schwierigkeit durch die Bemerkung, daß sich in diesem Falle nur wärmeres Wasser an der dem Eise anhaftenden Wasserschicht von 0° reihe; so stimmt das Vorzeichen mit der Coehnschen Regel, da die Dielektrizitätskonstante des Wassers mit Temperaturabnahme wächst.

des Faktors K Potentialdifferenzen von etwa 0.005 Volt bis 0.023 Volt ergeben. Die Anführung der Zahlen mag wohl unterbleiben, da ihre Genauigkeit ziemlich problematisch ist; insbesondere die als Maß der Zähigkeit angesehenen Ausflußzeiten erscheinen recht unwahrscheinlich.

In ähnlicher Weise hat Dorn (loc. cit., § 26) die Versuche Freunds verwertet, um jene Größe für ziemlich konzentrierte $ZnSO_4$ -Lösungen zu berechnen. Es zeigt sich, daß in diesem Falle die Potentialdifferenz mit der Konzentration zunimmt, indem dieselbe für eine beiläufig 9%ige Lösung 0.014 Volt, für eine 26%ige Lösung 0.031 Volt beträgt. Mithin müßte in größerer Verdünnung ein Minimum bestehen ¹⁾.

Auch die Angaben Saxéns ließen sich bei Benutzung anderweitiger Bestimmungen von σ und η in analoger Weise verwerten.

Daß schon sehr geringe Zusätze von Elektrolyten unter Umständen einen großen Einfluß auf die elektromotischen Erscheinungen ausüben, erwiesen die im § 33 erwähnten Versuche von Zakrzewski ²⁾ über Strömungsströme, die durch Wasser oder wässrige Lösungen von $AgNO_3$ in versilberten Glasröhren erzeugt wurden. Es zeigte sich, daß in Lösungen von über $1/1000$ normaler Konzentration der Strömungsstrom der Wasserbewegung entgegengesetzt ist, daß also die Flüssigkeit in stärker konzentrierten Lösungen gegenüber der Wand negativ geladen ist. Dagegen verhielten sich konzentrierte Ag_2SO_4 und $AgCH_3CO_2$ Lösungen wie reines Wasser.

§ 49. Perrins Versuche. Eine grundlegende systematische Untersuchung dieser Verhältnisse verdankt man Perrin ³⁾. Er benutzte hierzu einen Apparat, dessen Hauptteil ein U-Rohr mit einem zerlegbaren Schenkel war. In dem letzteren wurde aus fein pulverisiertem, mit der Flüssigkeit zu einem Brei verrührtem Material ein Diaphragma hergestellt (von etwa 10—12 cm Dicke), und mittels beiderseits eingeschmolzenen Elektroden wurde ein Spannungsgefälle, meist 10 Volt/cm, erzeugt. Die elektromotische Überführung der das ganze Gefäß ausfüllenden Flüssigkeit machte sich an dem Vor-

¹⁾ Vgl. die Versuche von Riéty, § 53.

²⁾ C. Zakrzewski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 1900. p. 224; Phys. Ztschr. 2. 146. 1900.

³⁾ J. Perrin, Journ. d. Chim. Phys. 2. 601. 1904; 3. 50. 1905.

rücken des Meniskus in einer seitlich fast horizontal angebrachten Kapillare kenntlich, die in 0.01 cm^3 eingeteilt war. Nach Formel (23) ist das in einem gegebenen Zeit-Intervall übergeführte Volumen von den Dimensionen des Diaphragmas unabhängig und proportional dem Koeffizienten $K(\phi_i - \phi_a)/\eta$.

Perrin kam vor allem zu dem Schlusse, daß eine merkliche Überführung bei Anwendung beliebiger Diaphragmen nur bei Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Acetylaceton, Nitrobenzol stattfindet, daß sie dagegen bei Chloroform, Äther, Petroleum, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff selbst bei 9 mal so starkem Potentialgefälle unmerklich ist. Da die Flüssigkeiten der ersten Kategorie alle ein elektrolytisches Ionisationsvermögen besitzen, schließt Perrin, daß diese Eigenschaft für die Elektromose maßgebend ist.

Dagegen würden sich die Unterschiede nach den früher genannten Arbeiten ganz auf den Einfluß des Faktors K zurückführen lassen.

§ 50. Einfluß der H- und OH-Ionen. Nun ging Perrin an die Untersuchung der verschiedensten verdünnten wässrigen Lösungen. Es zeigte sich vor allem, daß schon außerordentlich geringe Zusätze von Säure oder Alkali den Sinn der Elektromose durch ein Kohlendiaphragma positiv oder negativ machen, und ähnlich verhielten sich auch Diaphragmen aus anderen Stoffen. Schwach alkalische Lösungen gaben positive Überführung (gegen die Kathode zu), schwach saure im entgegengesetzten Sinne, wenn Diaphragmen von folgenden Stoffen angewendet wurden: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CuO , ZnCO_3 , ZnS , BaSO_4 , AgCl , CrCl_3 , C , S , B_2O_3 , Karborundum, Naphthalin, Salol, Gelatine. Die quantitativen Angaben sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; dabei ist in der ersten Reihe die Substanz des Diaphragmas, in der zweiten und dritten die Konzentration (in g-Molekülen pro Liter) und Art der Lösung, in der vierten das pro Minute übergeführte Flüssigkeitsvolumen (in mm^3) angegeben. Das vorgesetzte Zeichen bedeutet den Sinn der Elektromose, also zugleich auch das Zeichen der Ladung der Flüssigkeit¹⁾.

¹⁾ Bei Perrin sind die Zeichen umgekehrt, da er mit denselben den Ladungssinn der Wand bezeichnet.

Al_2O_3	0.002	HNO_3	-110	S	0.02	HCl	-22
	0.0004	HCl	-70		0.002		0
	0.002	NaOH	+55		0.002	KOH	+65
	0.004		+90		0.02		+92
C_{10}H_8 (Naphthalin)	0.02	HCl	-38	Salol	0.02	HCl	-18
	0.01		-39		0.002		0
	0.001		-28		0.0001	KOH	+10
	0.0002		-3		0.0025		+50
CrCl_3	0.0002	KOH	+29	Karborundum	0.02	HCl	+65
	0.001		+60		0.02		-10
	0.02		+60		0.008		0
	0.001		-95		0.002		+15
AgCl	0.002	HCl , HBr etc.	+85		0.000	H_2O	+50
	0.002	KOH , LiOH etc.	+30		0.0002	KOH	+60
BaSO_4	0.002	HCl	+85	Gelatine	0.002		+105
	0.002	KOH	-9		0.02	HCl	-22
B_2O_3	0.004	HCl	+7	Cellulose	0.01	KOH	+35
	Gesättigte Lös. m. Spur HCl	neutral	-2		0.033	HCl	0
			+10		0.002		+20
					0.002		+70

Jodoformdiaphragmen gaben immer positive Überführung, auch in 0.033 HCl-Lösungen. Leider war die Stromstärke nicht gemessen worden, so daß sich die absoluten Werte ($\phi_i - \phi_a$) nicht berechnen lassen; die Zahlen der vierten Reihe sind also nur ein sehr ungefähres Maß der Relativwerte der Potentialdifferenz. Auch ist Glas nicht untersucht worden, so daß man die Zahlen auch nicht an die mit Glaskapillaren von anderen Beobachtern gewonnenen Werte anschließen kann.

Ein gemeinsamer Zug dieser verschiedenen Beobachtungen ist die rasche Veränderlichkeit des Potentials in der Nähe des Neutralitätspunktes; dagegen würde es scheinen, als ob dasselbe in konzentrierteren Lösungen einem konstanten Wert zustreben würde (vgl. Naphthalin).

Da Perrin durch Versuche mit einem CrCl_3 -Diaphragma feststellte, daß Zusätze einwertiger Säuren wie HCl , HBr , HNO_3 , CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CCl_3COOH in gleicher Weise wirken, indem sie negative Überführung hervorrufen, andererseits, daß einwertige Basen, wie KOH , NaOH , LiOH , NH_4OH , sämtlich positive Überführung bewirken, während 0.01 normale Lösungen von Salzen wie NaBr , KBr , KJ , NaJ , KNO_3 überhaupt keine merkliche elektromotische Wirkung haben, so schließt er, daß es bei dieser Erscheinung vor allem auf den Gehalt an H- und OH-Ionen ankommt,

während andere einwertige Ionen sehr wenig wirksam sind.

Nun zeichnen sich diese Ionen vor den anderen durch ihre große elektrolitische Wanderungsgeschwindigkeit aus, daher sind ihre Dimensionen wahrscheinlich kleiner als jene der übrigen Ionen. Perrin meint, einen Gedanken von Langevin weiter ausführend, daß dies ihre elektromotische Wirksamkeit erkläre; denn die Schwerpunkte der kleinen $+H$, $-OH$ -Ionen werden beim Kontakt mit einer festen Wand derselben näher stehen als dies für größere Ionen der Fall ist. Daher wird für die Ladung der unmittelbar der Wand anliegenden Flüssigkeitsschicht der Gehalt an H , OH -Ionen maßgebend sein: in einer alkalischen Lösung wird sie negativ geladen sein, während die weiter entfernten Schichten eine äquivalente positive Ladung enthalten, und die Flüssigkeit wird infolgedessen eine „normale“ Überführung im Sinne des Stromes erfahren. Daß Wasser in Glasröhren sich in dieser Weise verhält, rührt nach Perrin eben davon her, daß es durch Hydrolyse des Glases an der Oberfläche desselben alkalisch wird ¹⁾.

§ 51. Einfluß mehrwertiger Ionen. Hierauf geht Perrin zur Untersuchung des Einflusses mehrwertiger Ionen auf diese Erscheinungen über. Es zeigte sich, daß die Elektromose einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung durch ein $CrCl_3$ -Diaphragma viel geringer war als für Lösungen einwertiger Säuren. Dagegen war die Elektromose einer alkalischen Lösung ganz unabhängig von einem eventuellen Gehalt an K_2SO_4 . Perrin schließt also, daß das zweiwertige Ion SO_4 — die Wirkung des entgegengesetzten Ions H — paralyisiert, aber jene des gleichnamigen Ions OH — nicht verstärkt. Diese Bemerkung verallgemeinert er sodann durch Beobachtung einer größeren Anzahl gemischter Lösungen und schließt allgemein: Handelt es sich um eine Flüssigkeit, welche der Wand eine Ladung von gewissem Zeichen erteilt, so vermindert sich diese Ladung bedeutend infolge Zusatz eines mehrwertigen Ions von entgegengesetztem Zeichen; mitunter kann so-

¹⁾ Auch sonst würde das Verhalten des Glases mit den von Perrin untersuchten Stoffen übereinstimmen, denn es ist bekannt, daß die positive Überführung des Wassers (in Kontakt mit Glas) bei Ansäuerung desselben stark abnimmt, dagegen durch Zusatz von KOH nur wenig vergrößert wird. (Vgl. z. B. A. Coehn u. U. Raydt, Ann. d. Phys. 30. 793. 1909; A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18. 586. 1909).

gar Umkehr des Ladungssinnes eintreten. Dabei wächst der Einfluß der Ionen sehr stark mit deren Wertigkeit.

Aus dem Zahlenmaterial seien nur einige Beispiele angeführt, die sich auf ein $CrCl_3$ -Diaphragma beziehen:

1. Zweisewertiges Anion SO_4 —	2. Vierwertiges Anion $FeCy_6$ — — —
0 005 KOH + 84	0 001 HCl — 86
0 005 KOH 0 002 H_2SO_4 + 84	0 001 HCl 0 0005 K_4FeCy_6 — 1 5
0 001 HNO_3 — 85	
0 001 H_2SO_4 — 21	3. Zweisewertiges Kation Ca + +
0 001 HCl — 86	Schwach angesäuertes Wasser: — 41
0 001 HCl 0 0002 $KHSO_4$ — 25	dasselbe mit 0 002 $Ca(NO_3)_2$ — 41 5
0 001 HNO_3 — 88	
0 001 HNO_3 0 001 $MgSO_4$ — 23	0 005 KOH + 86
0 001 HNO_3 0 01 $CdSO_4$ — 4	0 005 KOH 0 002 $Ca(NO_3)_2$ — 6

Ferner ein mit dem Karborundum-Diaphragma ausgeführter Versuch:

4. Dreiwertiges Kation La + + +	
0 0002 KOH + 60	
0 0002 KOH 0 00004 $La(NO_3)_3$ + 58	
0 0002 KOH 0 0002 „ + 18	
0 0002 KOH 0 001 „ + 0 7	
H_2O 0 001 „ — 5	
0 001 HCl 0 001 „ + 0 2	
0 002 HCl 0 001 „ — 2	

Auch einwertige Ionen üben übrigens einen analogen Einfluß aus, indem sie die durch H - oder OH -Ionen hervorgerufenen Erscheinungen behindern, und müssen in weit größeren Mengen zugesetzt werden als mehrwertige Ionen, wie das nachfolgende Beispiel zeigt:

$CrCl_3$ -Diaphragma:	0 002 KOH + 105	
	0 002 KOH 0 1 $NaBr$ + 24	
	0 002 HCl — 100	
	0 002 HCl 0 1 KBr — 85	

Freundlich ¹⁾ extrapoliert nach Perrins Angaben die Konzentrationen (in Millimol pro Liter) der verschiedenartigen Elektrolyten, welche zu einer schwach sauren, bzw. alkalischen Flüssigkeit

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 1909. p. 238.

zugesetzt werden müssen, um deren Überführung gerade auf die Hälfte herabzusetzen:

Karborundum	NaBr . . . 0.05	Chromchlorid	KBr . . . 0.06
in schwach alkal.	Ba(NO ₃) ₂ . . 0.002	in schwach saur.	MgSO ₄ . . . 0.001
Lösung	La(NO ₃) ₃ . . 0.0001	Lösung	K ₄ Fe(Cy) ₆ . . 0.0001

Die Zahlen illustrieren wohl am besten den Einfluß der Wertigkeit; sie dürfen jedoch nicht verallgemeinert werden, da die Verhältnisse je nach der Art des angewandten Diaphragmas und der Konzentration der Grundlösung verschieden sein können.

Was nun die Erklärung dieses Einflusses der zugesetzten Ionen anbelangt, so meint Perrin, daß dieselben durch die entgegengesetzt geladenen Ionen H oder OH bis an die Wand mitgeführt werden und daselbst deren Ladung kompensieren; worauf jedoch der Einfluß der Valenz beruht, versucht er nicht näher aufzuklären.

§ 52. Vergleich zwischen Perrins und Coehns Resultaten. Perrins Untersuchungen haben unzweifelhaft viel neues zur Aufklärung der ganzen Frage beigetragen, obwohl gegen einzelne Punkte manche Einwendungen erhoben werden könnten. So z. B. dürften manche der benutzten Diaphragmen erhebliches Leitvermögen besitzen, was die Anwendung der Helmholtzschen Formeln zweifelhaft erscheinen läßt.

Auffallend ist der Kontrast zwischen Perrins und Coehns Resultaten. Perrin neigt der Meinung zu, daß die Art der Wandsubstanz im Grunde genommen gleichgültig ist, daß in reinem Wasser ein jeder Stoff neutral sei, und daß die Ausnahmen hiervon auf sekundären Einflüssen, insbesondere auf einem gewissen Grad von Löslichkeit der Wandsubstanz (z. B. Glas) beruhen. Nach Coehn hingegen wäre die Dielektrizitätskonstante der Wand und der Flüssigkeit für das Zeichen der Doppelschicht maßgebend. Es wäre möglich, daß sich beide Anschauungen bis zu einem gewissen Grade vereinigen lassen, daß nämlich für reine Flüssigkeiten die Ansicht Coehns die richtige ist, während sonst der enorme Einfluß der Konzentration der H- und OH-Ionen, sowie der Wertigkeit anderer Ionen, durch Perrin sowie auch andere Forscher heute als sicher festgestellt zu betrachten ist.

Trotzdem verbleiben dann noch zahlreiche Widersprüche zwischen beiden Untersuchungen, deren Aufklärung dringend erwünscht ist. So konnte Perrin bei gewissen Flüssigkeiten (Terpentinöl,

Chloroform) keine Überführung konstatieren, bei denen andere Beobachter (Quincke, Coehn) solche deutlich wahrnahmen. Andererseits scheint Coehns Regel mit jenen Beobachtungen Perrins in Widerspruch zu stehen, denen zufolge reines Wasser in Aluminiumoxyd¹⁾, Chromchlorid, Baryumsulfat-Diaphragmen negative Überführung zeigen sollte. Oder sollten diese Stoffe eine größere *K* besitzen als Wasser?

§ 53. Andere Versuche über Einfluß der Konzentration wässriger Elektrolyte, Cameron u. Öttinger, v. der Ven, Riéty. Quantitative, mit Perrins Schlüssen übereinstimmende Resultate haben in einem bestimmten Falle Cameron u. Öttinger²⁾ bei Versuchen über Strömungsströme erhalten. Die mit verdünnten wässrigen Lösungen von HCl, CH₃COOH, NH₄OH, KOH, KCl in Glaskapillaren ausgeführten Messungen gaben sehr schwankende Resultate, jedoch deutlich höhere in alkalischen als in sauren Lösungen. Im Mittel nehmen die Verfasser als Wert des Potentialsprunges für $\frac{1}{5000} - \frac{1}{2500}$ normale saure Lösungen den Wert 4—4.5 Volt, für alkalische 5.5 Volt an. Dabei benutzten sie jedoch die Formel (22), ohne den Faktor *K* einzuführen. Wird dieselbe durch dessen Einführung korrigiert, so folgt daraus für Glas-alkalische Lösung: $\phi_i - \phi_a = +0.069$ Volt, für Glas-saure Lösung: $\phi_i - \phi_a = +0.050$ Volt. Hierauf kommen wir noch im § 70 zurück.

Auf Salzlösungen von stärkerer Konzentration (etwa 0.1—1 norm.) beziehen sich die elektromotischen Überführungsversuche von v. d. Ven³⁾. Derselbe findet, daß die durch Tondiaphragmen übergeführte Lösungsmenge proportional ist dem Verhältnis der Stromstärke zu der pro Volumeinheit der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge Salz. Da bei diesen Lösungen das spezifische Leitvermögen mit einiger Annäherung proportional ist der Konzentration, dividiert

¹⁾ Für Wasser in Berührung mit Tonerde ist positive Überführung sicherstehend (Wiedemann, Quincke, Cruse u. a.).

²⁾ A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18. 586. 1909.

³⁾ E. van der Ven. Arch. Musée Teyler, (2). 8. 93. 199. 363. 390. 489. (1902/03); 9. 97. 217. 573. (1904/05); 11. 185. (1908). Versuche über elektrische Osmose durch Tondiaphragmen wurden ferner ausgeführt von: Frazer und Holmes, Am. Chem. Journ. 36. 28. 1907; 40. 819. 1908. Darnach sollte die Osmose von 0.001 norm. Lösungen der Nitrate von K, Na, NH₄, Li, Cs, Rb, Ca, Ba, Sr im umgekehrten Verhältnis stehen zur Geschwindigkeit des Kations, dividiert durch seine Wertigkeit.

durch die Zähigkeit der Lösung, würde aus Formel (23) folgen, daß die Potentialdifferenz ($\phi_i - \phi_a$) in diesem Bereiche von der Konzentration ziemlich unabhängig ist. Allgemeine Bedeutung dürfte jedoch jener Satz wohl nicht besitzen (vgl. §§ 48, 50, 62). Interessant ist, daß die Sulfate von Eisen, Nickel, Zink, Kupfer positive, dagegen die Chloride und Nitrate derselben Metalle negative Überführung aufweisen.

Konzentrationen mittlerer Größenordnung verwendete Riéty¹⁾ in seinen im § 30 erwähnten Versuchen über Strömungsströme, die durch CuSO_4 -Lösungen in Glaskapillaren erzeugt wurden. Aus den Angaben dieses Verfassers ergeben sich nach Formel (22) die in der folgenden Tabelle als $\phi_i - \phi_a$ angegebenen Potentialsprünge:

Konzentr.	$\frac{gr}{Liter}$	Normal.	E/P	$1/\sigma \cdot 10^4$	$\phi_i - \phi_a$
20	$\frac{1}{8}$		0.00019	62.2	0.0017
10	$\frac{1}{16}$		0.00035	36.8	0.0018
5	$\frac{1}{32}$		0.00060	20.6	0.0017
2.5	$\frac{1}{64}$		0.00079	12.5	0.0014
2	$\frac{1}{80}$		0.0012	10.1	0.0017
1.25	$\frac{1}{125}$		0.0025	6.8	0.0024
1	$\frac{1}{160}$		0.0071	5.9	0.0058

Es würde also folgen, daß der Potentialsprung in verdünnter Lösung von der Konzentration abhängt und zwar mit Zunahme derselben rasch kleiner wird, jedoch in konzentrierteren Lösungen hiervon fast unabhängig wird, was mit den für Tondiaphragmen erhaltenen Resultaten v. d. Vens übereinstimmen würde. Der auf konzentrierte Lösung bezügliche Grenzwert würde somit nur etwa $\frac{1}{10}$ des Normalwertes für reines Wasser betragen.

Riéty²⁾ hat seine Messungen über Strömungsströme weiterhin auf noch größere Konzentrationen (bis 2 norm.) und auf eine Anzahl verschiedener Elektrolyte ausgedehnt. Aus denselben geht hervor, daß Glas gegenüber Lösungen von KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , KOH , HCl , H_2SO_4 eine positive, mit Zunahme der Konzentration anfangs rasch abnehmende Potentialdifferenz ($\phi_i - \phi_a$) aufweist. Bei CuSO_4 und ZnSO_4 wurde ein deutliches Minimum für 0.02 norm., bzw. 0.2 norm. Konzentration beobachtet. In ver-

dünnten Lösungen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ treten positive, bei größerer Konzentration negative Werte auf, und hier ist ein negatives Maximum vorhanden. Verf. interpretiert seine Resultate größtenteils im Sinne qualitativer Bestätigung der Perrinschen Regeln. Nebstbei bemerkt er (in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern), daß die Herstellung konstanter Werte von ($\phi_i - \phi_a$) ein mehrtägiges Durchströmen der angewendeten Lösung erfordert und daß schon der Durchtritt einer Luftblase durch die Kapillare genügt, um eine langandauernde Störung hervorzurufen.

Auf Diaphragmen von Gelatine, Agar, Pergamentpapier und auf verschiedene, in 0.001 bis 0.1 mol. Konzentration angewendete Elektrolyte [HNO_3 , HCl , NaOH , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$] bezieht sich eine nach der elektromotischen Methode (analog Perrin, § 49) ausgeführte Arbeit von J. O. Wakelin Barratt und A. B. Harris³⁾. In allen Fällen fanden sie eine positive Überführung, mit Ausnahme von Gelatine mit HNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, welche zur Anode überströmten. Im allgemeinen wuchs die Überführung mit der Konzentration, nur bei Agar traten Maxima für bestimmte Konzentrationen auf. Für kathodische Überführung sind zwei- und dreiwertige Anionen besonders wirksam, während zwei- und dreiwertige Kationen derselben entgegenwirken.

Letzteres Ergebnis stimmt auch mit einer früheren, analogen, an Diaphragmen aus Textilstoffen (Wolle, Baumwolle, Seide) ausgeführten Untersuchung von Larguier de Bancel⁴⁾ überein.

§ 54 Elektromose sehr verdünnter Elektrolyte. G. v. Elissasoff⁵⁾ hat eine durch die Lemströmschen Versuche (§ 40) angeregte elektromotische Methode zur Untersuchung verdünnter Elektrolyte in Anwendung gebracht. Ein teilweise mit der Flüssigkeit gefülltes Stück Kapillarröhre (aus Glas oder Quarz) wurde der Länge nach in horizontaler Richtung zwischen zwei mit einer Influenzmaschine verbundenen Elektroden angebracht, und zwar so, daß das gefüllte Ende der Anode gegenüberstand. Die Menge der Flüssigkeit, welche in bestimmter Zeit entlang der benetzten Röhrenwand zu dem anfangs leeren, der Kathode gegenüberliegenden Ende überströmte, wurde als Maß der Elektromose angesehen. Dar-

¹⁾ L. Riéty, C. R. **152**. 1375. 1911.

²⁾ L. Riéty, C. R. **154**. 1215. 1411. 1912; Recherches sur la force électromotrice produite par l'écoulement, Thèse. Paris. Gauthier-Villars. 1913.

³⁾ J. O. Wakelin Barratt und A. B. Harris, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**. 221. 1912.

⁴⁾ Larguier de Bancel, C. R. **149**. 316. 1909.

⁵⁾ G. v. Elissasoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**. 885. 1912

aus schloß der Verfasser, auf Grund vergleichender Messungen an der Lösung und an reinem Wasser (Leitfähigkeit $k = 2 \cdot 10^{-6}$), auf die relative Größe der Potentialdifferenzen ($\phi_i - \phi_n$). Beispielsweise seien hier zwei Versuche angeführt, wobei c die Konzentration in 10^{-6} Molen und v die überführte Flüssigkeitsmenge (in mm³) bedeutet:

NaCl-Lösung in Glaskapillare:

c :	0	75	22.5	68.0	136	225	2240	4500	9000
v :	50	51	43	37	31	26	8	5	2

Th(NO₃)₄-Lösung in Quarzkapillare:

c :	0	0.36	1.0	1.9	3.8
v :	50	27	2	0	-12

Ganz erstaunlich ist die Wirkung minimaler Konzentrationen im letzten Falle; es genügte, gemäß den obigen Zahlen, ein Zusatz von 0.2 mg des (kristallwasserhaltigen) Salzes pro Liter Wasser, um die Elektromose auf die Hälfte herabzusetzen, und bei zehnmal größerer Konzentration trat sogar negative Überführung (gegen die Anode zu) ein. Zu präzisen Messungen¹⁾ eignet sich eine solche Methode nicht, aber angesichts so kolossaler Unterschiede im Verhalten verschiedener Elektrolyte, wie sie jene zwei Beispiele zeigen, ist die Ableitung qualitativer Schlüsse aus jenen Messungen wohl berechtigt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Alle untersuchten Elektrolytzusätze, mit Ausnahme der Alkalien, verminderten die kathodische Überführung bei Glas und Quarz; Alkalien erhöhten sie bei Quarz, vielleicht auch, in schwacher Konzentration, bei Glas. Kationen übertreffen an Einfluß die Anionen. Die Wirkung der Kationen der Leichtmetalle wächst mit der Wertigkeit derselben. Anormal starke Wirkung wird von H-Ionen, besonders aber von Kationen der Schwermetalle sowie organischer Basen (Farbstoffe) ausgeübt. Salze mit Leichtmetall-Kationen und organischem Anion sind wirksamer als mit anorganischem Anion. Allgemein geht die Wirksamkeit der Ionenzusätze ganz parallel mit der anderweitig bekannten Koagulationsfähigkeit derselben. (Vgl. § 64). Auf diesen

¹⁾ Die vom Verf. angenommene empirische Gleichung $\Delta v = k \log c + \gamma$ kann wohl nicht allgemein richtig sein, da sie für $c = 0$ den Wert $\Delta v = -\infty$ ergeben würde.

Zusammenhang, sowie auf die Erklärungsversuche desselben werden wir später noch zurückkommen. (Vgl. § 71). Einstweilen konstatieren wir nur die Tatsache, daß Perrins Regeln bezüglich des Einflusses von Elektrolyt-Zusätzen auf die elektromotische Doppelschicht im allgemeinen bestätigt, aber in einzelnen Details (Schwermetalle, organische Farbstoffe u. dgl.) erweitert, bzw. modifiziert worden sind.

Von Nichtelektrolyten scheinen bisher nur Zuckerlösungen genauer untersucht worden zu sein. Vgl. Öttinger § 29.

§ 55. Versuche mit anderen Lösungsmitteln. Von anderen Lösungsmitteln als Wasser ist bisher nur der Methylalkohol durch Baudouin¹⁾ eingehender studiert worden. Baudouin benutzte hierbei die Perrinsche Versuchsmethode mit Anwendung etwas größerer Potentiale und erhielt auch ganz analoge Resultate.

Methylalkohol wird in Diaphragmen von CrCl₃, PbSO₄, MnO₂, anodisch, in S; SiO₂, As₂S₃, PbJ₂, kathodisch übergeführt, ähnlich wie dies bei Wasser der Fall ist. Zusatz von H-Ionen (z. B. HCl) vermindert die kathodische Überführung. Ebenso wirken bei anodischer Überführung die Ionen CH₃O, welche in Alkoholen dieselbe Rolle spielen wie OH-Ionen in Alkalien. Ein sehr geringer Zusatz von KOH₂O kann in diesem Falle die elektrische Endosmose ganz aufheben, in größerer Konzentration den Sinn derselben umkehren.

Zusatz polyvalenter Kationen übt wenig Einfluß aus bei Anwendung von Diaphragmen, in denen die Flüssigkeit anodisch übergeführt wird, welche also selber positive Ladung besitzen; dagegen wird die Osmose in negativen Diaphragmen stark vermindert, eventuell auch umgekehrt.

In analoger Weise wirken polyvalente Anionen auf positive Diaphragmen. Zusätze nicht dissoziierter Stoffe, wie Benzol, Naphthalin, Menthol, Kampfer, üben keine merkliche Wirkung aus.

Endlich ist noch eine Beobachtung von Ascoli²⁾ zu erwähnen, welcher bei Anwendung eines Diaphragmas aus Al₂O₃ für flüssiges Ammoniak schwache anodische Überführung konstatierte. Wenn in der Flüssigkeit Natrium aufgelöst war, so trat Elektromose im umgekehrten Sinne und in viel stärkerem Maße auf. Perrin sieht

¹⁾ A. Baudouin, C. R. 138. 898. 1165. 1904.

²⁾ M. Ascoli, C. R. 137. 1253. 1903.

dies als eine Bestätigung seiner Betrachtungen an, da flüssiges Ammoniak ($K=22$) ein gut ionisierendes Lösungsmittel ist.

Grumbach¹⁾ hat mittels der Methode der Strömungsströme (durch Glaskapillaren) die Abhängigkeit des elektrischen Momentes der Doppelschicht einer 0.001 norm. KCl-Lösung von der Natur des Lösungsmittels untersucht. Insbesondere handelte es sich ihm um die Änderung des Wertes $K(\phi_i - \phi_a)$, welche eintritt, wenn anstatt reinen Wassers wässrige Lösungen von Methyl-, Äthyl-, Isobutylalkohol oder Phenol als Lösungsmittel verwendet werden. Als Beispiel sei eine auf Methylalkohol bezügliche Tabelle angeführt, in welcher x die Anzahl Mole Alkohol pro 1000 cm³ Lösung, y die relativen Werte der Größe $K(\phi_i - \phi_a)$ bedeutet:

x	0	0.542	0.672	1.00	1.45	2.00	3.11
y	1	0.948	0.937	0.901	0.874	0.869	0.693

Grumbach findet, daß man für verdünnte Lösungen annähernd eine Kurve von der Gestalt $1 - y^2 = \lambda x$ erhält, und bringt dies in Zusammenhang mit theoretischen, auf Grund der Adsorptionstheorie entwickelten Spekulationen.

II. Ergebnisse der Untersuchungen über Kataphorese kolloidaler Lösungen.

§ 56. Allgemeines. Seit den Beobachtungen von Barus und Schneider²⁾, Picton und Linder u. a. war bekannt, daß in kolloidalen Lösungen von Arsensulfid, Tonerde u. dergl., durch welche ein elektrischer Strom geleitet wird, die gelöste Substanz in der Richtung des Stromes (bzw. in umgekehrter Richtung) wandert, und Coehn³⁾ hat wohl zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß diese Erscheinung mit der kataphoretischen Überführung kleiner suspendierter Teilchen, wie sie Quincke § 6 beobachtet hat,

¹⁾ A. Grumbach, Journ. d. Phys. 2. 283. 385. 1912; Ann. Chim. Phys. 24. 433. 1911.

²⁾ C. Barus u. E. A. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 278. 1891. — H. Picton u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 61. 148. 1892.

³⁾ A. Coehn, Ztschr. f. phys. Chem. 4. 62. 1897. Coehn will den Begriff der kataphoretischen Wanderung sogar auf Rohrzuckerlösungen ausdehnen: Ztschr. f. Elektrochem. 15. 652. 1909. Siehe sonst noch Beobachtungen von W. Spring, Bull. Acad. d. Belg. 35. 780. 1898; ebda. 1899. p. 174; Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas. 23. 155. 1904.

identisch ist. Nachdem es heute außer Zweifel steht, daß die sogenannten kolloidalen Lösungen aus feinen suspendierten Teilchen bestehen, können wir diese Erscheinung und die daran geknüpften Untersuchungen ohne weiteres hier einordnen.

Allerdings fallen die meisten dieser Versuche insofern außer den Rahmen der üblichen Theorie der Elektromose und Kataphorese, als sich diese eigentlich nur auf isolierende Wände bezieht. Der einzige theoretisch einwandfreie Weg, die elektromotischen Potentialdifferenzen an der Oberfläche von Leitern zu bestimmen, wäre die Beobachtung der Elektromose oder der Strömungsströme in Kapillarröhren, da hier der Strom entlang der Oberfläche verläuft. Derartige Versuche sind aber (mit Ausnahme §§ 33, 48) bis heute nicht ausgeführt worden.

Ob dagegen bei Versuchen, wo Diaphragmen aus leitenden Stoffen angewendet werden (Quincke, Perrin) oder wo es sich um Kataphorese suspendierter Metallteilchen handelt (Burton u. a.), tatsächlich die durch Formeln (23) und (26) dargestellten elektromotischen Erscheinungen rein zum Ausdruck kommen, ist von vornherein sehr zweifelhaft. Daß insbesondere die Kataphorese leitender Teilchen in derselben Weise vor sich gehen solle wie jene von Nichtleitern, erscheint vom Standpunkt der Theorie ganz merkwürdig, denn an der Oberfläche eines solchen gut leitenden Körpers sollten ja die elektrischen Kraftlinien beinahe senkrecht stehen, so daß nur verschwindend kleine Tangentialkomponenten auf Verschiebung der Doppelschichte hinarbeiten würden. Allerdings wäre es wohl möglich, daß die Polarisation den Stromdurchgang an der Grenzfläche Metall-Lösung vollständig verhindert, so daß sich das Teilchen verhält wie ein Nichtleiter; dann wäre es aber sehr wahrscheinlich, daß sich hier infolge Polarisationserscheinungen, Konzentrationsänderungen u. dergl. störende Nebenwirkungen geltend machen¹⁾.

Damit also die aus solchen Versuchen betreffs der Doppelschichte $\phi_i - \phi_a$ gezogenen Folgerungen als sichere Tatsache betrachtet werden können, erscheint es durchaus erforderlich, daß durch vergleichende Versuche mit Kapillarröhren die Berechtigung der kataphoretischen Methode für leitende Substanzen nachgewiesen wird.

¹⁾ Vgl. z. B. die eigentümlichen von C. Christiansen beobachteten Bewegungserscheinungen an polarisierten Quecksilbertropfen, Ann. d. Phys. 12. 1072. 1903.

Es schien uns nötig, auf diesen wichtigen Umstand hinzuweisen, welcher meistens stillschweigend übergangen wird. Mit diesem Vorbehalt wollen wir uns im Folgenden der üblichen Anschauungsweise anschließen.

§ 57. Qualitative Beobachtungen. In bezug auf den Sinn der Kataphorese schließen sich die Beobachtungen von Picton und Linder jenen von Quincke, die an größeren Teilchen angestellt waren, insofern an, als sie z. B. für Schellack, Mastix, Stärke, Anilinblau, Arsentrisulfid, Indigo, Kieselsäure, Schwefel in Wasser anodische Überführung konstatieren, doch finden sich auch einige Substanzen mit kathodischer Kataphorese, nämlich Eisenhydroxyd, Hämoglobin, Hoffmannsviolett, Magdala-Rot, Methylviolett, Rosanilinhydrochlorid. Nach Burton u. a. werden auch die Hydroxyde anderer Metalle, wie Kupfer, Wismut, Blei, zur Kathode übergeführt, während edle Metalle, wie Silber, Gold, Platin, zur Anode wandern.

Schmauss zeigte ¹⁾, daß kolloidales Eisenhydroxyd, je nach der Herstellungsart, in zweierlei Form vorkommt, als grünes, kathodisch wanderndes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und als rotgelbes, anodisch wanderndes $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$. Bezüglich weiterer Details des sehr angewachsenen, auf Kataphorese verschiedener Stoffe bezüglichen qualitativen Beobachtungsmaterials, sowie des Zusammenhanges dieser Erscheinungen mit der Chemie der Kolloide siehe die Literaturzusammenstellungen in: A. Müller, Allgem. Chemie d. Kolloide, Leipzig 1907; W. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie, 2. Aufl. Dresden 1911; H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912.

§ 58. Vervollkommenung quantitativer Messungsmethoden. Quantitative Messungen der kataphoretischen Geschwindigkeit sind zuerst von Picton u. Linder ²⁾ für eine Lösung von Arsentrisulfid angestellt worden. Später haben Whitney und Blake ³⁾ die Sache genauer untersucht. Sie verwendeten eine mit der kolloidalen Lösung angefüllte vertikale, beiderseits mit Membranen von Goldschlägerhaut verschlossene Glasröhre (30—50 cm lang, etwa 2.5 cm breit); die Elektroden befanden sich außerhalb der Membranen in Leitfähigkeitswasser; bei Einschaltung einer Akkumulatorbatterie be-

wegte sich das Kolloid (Gold) in der Richtung gegen die Anode zu, so daß sich die Bewegung der Grenzfläche zwischen reiner Flüssigkeit (an der Kathode) und der gefärbten Lösung genau verfolgen ließ.

Diese „makroskopische“ Beobachtungsmethode ist jedoch nicht sehr zuverlässig, da die Ergebnisse zeitlichen Veränderungen unterliegen. Teilweise rührt dies davon her, daß die Leitfähigkeit der Lösung erheblich größer ist als jene der darüberliegenden klaren Flüssigkeit; dies bedingt in der letzteren einen steileren Potentialabfall. Whitney und Blake erklären damit überhaupt das Bestehen der scharfen Trennungsfläche zwischen beiden Teilen, indem die zurückbleibenden Teilchen infolge desselben mit vermehrter Geschwindigkeit nachgeschoben würden. Das ist allerdings richtig; andererseits bemerken wir, daß ohnehin nach Formel (26) alle Teilchen ohne Rücksicht auf Größe und Gestalt mit gleicher Geschwindigkeit wandern sollten; etwaige Unterschiede müßten sich sonst in der Entstehung von lokalen Ungleichförmigkeiten der Teilchenzahl innerhalb der Lösungssäule zu erkennen geben.

Eine andere Störung der Gleichförmigkeit der Bewegung tritt meistens auf, nachdem die Grenzfläche ein Drittel der Röhrenlänge zurückgelegt hat: indem sie sich von da an merklich langsamer bewegt. Dies dürfte wahrscheinlich auf eine von der Anode ausgehende elektrolytische Konzentrationsänderung zurückzuführen sein. Überhaupt treten in der Nähe der Elektroden oft ganz anormale Vorgänge auf, zweifellos infolge Konzentrationsänderungen, namentlich durch Wanderung der H^+ , OH^- -Ionen ¹⁾.

Eine bequeme Versuchsanordnung mit Benutzung eines U-Rohres, bei der auch das möglicherweise Fehlerquellen involvierende Zusammendrücken und Ablagern des suspendierten Kolloids vermieden wird, beschreibt Burton ²⁾. Dabei wird der Mittelwert der in den beiden Schenkeln des U-Rohres gemessenen Geschwindigkeiten als richtig angenommen.

Derselbe Autor weist auch auf eine andere Fehlerquelle hin, nämlich den Gehalt an gelöstem Elektrolyt in der kolloidalen Lösung, welcher die kataphoretische Geschwindigkeit beeinflusst. Dies

¹⁾ Siehe z. B. Picton u. Linder, Whitney u. Blake, l. c.; A. Mayer u. E. Salles, C. R. 146. 826. 1908.

²⁾ E. F. Burton, Phil. Mag. 11. 425. 1906; 12. 472. 1906; 17. 583. 1909; in der Tabelle unter mit (1) (2) (3) bezeichnet.

¹⁾ A. Schmauss, Phys. Ztschr. 6. 506. 1905.

²⁾ H. Picton u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 71. 568. 1897.

³⁾ W. R. Whitney u. J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26. 1339. 1904.

zeigt sich in der Abhängigkeit derselben von der Leitfähigkeit der Lösung. So gibt Burton für kolloidales Kupfer (wahrscheinlich Kupferhydroxyd) folgende Zahlen:

Leitfähigkeit · 10 ⁶	8·2	7·7	6·5	5·8	4·3	3·1
V · 10 ⁵	24·9	23·4	25·4	25·4	30·4	33·0

Eine andere Fehlerquelle wird von Ridsdale Ellis¹⁾ hervorgehoben: die elektromotische Strömung der Flüssigkeit längs der Glaswände und die Rückströmung im Innern verursachen nämlich eine Deformation der anfangs ebenen Grenzfläche zwischen Emulsion und reiner Flüssigkeit, so daß sie sich gegen die Anode hin ausbaucht (bei anodischer Überführung der Teilchen); es ist dann zweifelhaft, auf welchen Punkt man die Wanderungsgeschwindigkeit beziehen soll. Dieser Einfluß ist besonders in engen Röhren bemerkbar (siehe § 20). Bei größeren Stromstärken entstehen auch Strömungen infolge der Erwärmung der Flüssigkeit.

Die meisten vorher erwähnten Fehlerquellen bleiben übrigens ohne Einfluß auf die unmittelbar nach Stromschluß beobachteten Anfangswerte der Geschwindigkeit in genügend weiten Gefäßen und in genügender Entfernung von den Elektroden. Daher dürfte diese makroskopische Meßmethode, welche sich durch leichte Anwendbarkeit auszeichnet und bei ultramikroskopischen Suspensionen allein anwendbar ist, doch nicht ganz zu verwerfen sein, wie R. Ellis meint. Allerdings wird die mikroskopische Methode bei Benutzung der in § 20 dargelegten Berechnungsmethoden gewiß eine größere Genauigkeit ergeben.

§ 59. Resultate, einheitliche Stoffe. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Anzahl von Bestimmungen der kataphoretischen Geschwindigkeit V in reinem Wasser und anderen Lösungsmitteln, sowie der Werte $\phi_i - \phi_a$, die sich daraus unter Annahme der Gültigkeit der Formel (26) ergeben. Das Minuszeichen bedeutet Wanderung zur Kathode (vgl. S. 323).

Es ergeben also diese kataphoretischen Messungen tatsächlich Potentialdifferenzen derselben Größenordnung wie die direkten elektromotischen Bestimmungen; sonst ist ein quantitativer Vergleich bei der Dürftigkeit des bisherigen Materials noch nicht ausführbar.

§ 60. Elektrolytzusätze, isoelektrischer Punkt, qualitative Beobachtungen. Schon Linder und Picton haben bemerkt, daß die

Flüssigkeit	Substanz	Teilchen- durchmesser	Temp.	$V \cdot 10^5$	$\phi_i - \phi_a$	Autor
Wasser	Lycopodium . . .	30 μ		25	0 037	Quincke (1861)
	As ₂ S ₃	unter 0·1 μ		22	0 032	Picton u. Linder (1897)
	Quarz	1 μ		30	0 044	Whitney u. Blake (1904)
	Berlinerblau . . .	unter 0·1 μ		40	0 058	
	Gold	"		40	0 058	
	Platin	"		30	0 044	
	Eisenhydroxyd . .	"		-30	-0 044	Cotton u. Mouton (1906)
	Silber	"		33	0 048	
	Gold	"	18°	21·6	0 032	Burton (1) (1906)
	Platin	"		20·3	0 030	
	Silber	"		23·6	0 034	
	Wismut } (hydr- Blei } oxyd?) "	"		-11·0	-0 016	
	Eisen } "	"		-12·0	-0 018	
	Eisen } "	"		-19·0	-0 028	
	Kupfer(hydroxyd?) "	"	18°	-33·0	-0 048	Burton (3) (1909)
	Silber	"		22·4	0 032	Burton (2) (1906)
	Gold	"		33·0	0 048	
	Öl	"		43·0	0 060	W. C. Lewis (1909)
	Öle	2 μ	25°	48·0	0 063	
	Anilin	"	bis 27·0	31·1	0 035	Ridsdale Ellis (1911)
	Chloroform . . .	"		10·0	0 013	
	Gummigutt . . .	"		18·1	0 024	
	Mastix	"		17·7	0 023	
Methylalkohol	Blei } hydr- Wismut } oxyd	unter 0·1 μ		-22	-0 046	Burton (1) (1906)
Aethylalkohol	Blei } "	"		-10·2	-0 021	
	Zinn } hydroxyd?	"		-4·5	-0 024	
	Zinn } "	"		-3·6	-0 019	
Aethylmalonat	Zinn } "	"		-2·8	-0 015	
	Platin	"		2·3	+0 054	
	Silber	"		1·7	+0 040	
	Gold	"		1·4	+0 030	

kataphoretische Geschwindigkeit durch Elektrolytzusätze geändert wird und zwar, daß Säuren eine kathodische, Alkalien eine anodische Überführung begünstigen. Hardy¹⁾ beobachtete dies beson-

¹⁾ Ridsdale Ellis, Ztschr. f. phys. Chem. 78. 321. 1911.

¹⁾ W. B. Hardy, Ztsch. f. phys. Chem. 33. 385. 1900. Vgl. auch W. Pauli, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 531. 1906.

ders deutlich an durch Hitze modifiziertem Albumin, welches je nach Säure- oder Alkalizusatz in einem oder anderem Sinne wanderte, und er bemerkt zugleich, daß Lösungen, welche sich im isoelektrischen Punkt befinden, (d. h., daß deren Teilchen keine Kataphorese aufweisen) sich durch besonders leichte Ausfällbarkeit auszeichnen.

Billiter¹⁾ untersuchte diese Erscheinungen für eine Reihe von Metallen (Pt, Au, Pd, Ag, Hg, Fe) mittels verschiedener kataphoretischer Versuchsmethoden, wie z. B. Ablenkung von frei aufgehängten, in die Flüssigkeit eintauchenden Drähten, Kataphorese kolloidaler Metallösungen, Erzeugung von kataphoretischen Strömen mittels fallender Metallpulver u. dergl. Der Zweck seiner Arbeit war jedoch nicht die Untersuchung der Abhängigkeit des Potentialsprungs ($\phi_i - \phi_a$) der Doppelschicht von der Zusammensetzung der Lösung, sondern die Bestimmung der Potentialdifferenz einer gerade elektrosmotisch neutralen Lösung gegen eine 0.1 KCl-Kalomelektrode. Nach Billiter beweist nämlich das Nullwerden der elektrosmotischen Wirkung, daß die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall verschwindet, und dies würde die Bestimmung absoluter Potentiale in der Spannungsreihe der Metalle ermöglichen. Hier sei als Beispiel nur eine Beobachtung angeführt, die sich auf Kataphorese einer kolloidalen Platinlösung bezieht, welcher Formaldehyd in wechselnden Mengen zugesetzt wurde. Solange die Potentiale einer in die Lösung eingetauchten platiniierten Platinelektrode gegen die Kalomelektrode betrugen: 0.16, 0.14 Volt, wanderten die Pt-Teilchen zur Kathode; bei 0.13–0.12 Volt war die Bewegung unmerklich; bei 0.11, 0.10, 0.05 Volt wanderten sie zur Anode. Derselbe Umkehrpunkt 0.12 Volt ergab sich bei Zusätzen anderer Art (wie KBrO_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O_2) und übereinstimmende Resultate erhielt Billiter bei Benutzung der anderen Versuchsmethoden.

Whitney und Blake²⁾ versuchten vergeblich, Billiters Resultate an kolloidalen Gold- und Platinlösungen zu verifizieren, und schoben die Abweichungen der Beobachtungen auf Rechnung eines von demselben behufs Vermeidung von Koagulation angewendeten

Gelatinezusatzes. Auch die mittels anderer Methoden ausgeführten Messungen Billiters sind von verschiedenen Seiten angegriffen worden (siehe § 69). Diese Polemik richtet sich jedoch nicht gegen die Behauptung, daß die elektrosmotische Doppelschicht durch entsprechenden Elektrolytzusatz zum Verschwinden gebracht werden könne, was heute als sicher gilt, sondern gegen die Annahme, daß diese Erscheinung nur vom elektrischen Potential der Lösung eindeutig abhängt.

§ 61. Quantitative Messungen von Burton. Quantitative Angaben über die eben besprochene Erscheinung hat Burton geliefert, indem er den Einfluß eines Zusatzes von Aluminiumsulfat auf die kataphoretische Geschwindigkeit von Gold, Platin und Kupfer(hydroxyd?) in der früher erwähnten Weise genau gemessen hat. Diese Messungen sind aus dem Grunde interessant, da die sogenannten Metallteilchen negative Ladungen tragen, dagegen Kupferhydroxyd positive; nach den Erfahrungen Perrins war also zu erwarten, daß bei ersteren das Alkaliradikal, bei letzteren das Säureradikal die Neutralisation der elektrischen Doppelschichtladung bewirken würde, und daß hierbei der Einfluß der Wertigkeit jener Ionen hervortreten müßte. Diese Vermutung wurde durch die Versuchsergebnisse, welche wir nachstehend wiedergeben, vollkommen bestätigt. Es bedeutet hierbei: C den Gehalt der kolloidalen Lösung an Metall, in Gramm auf 100 cm^3 , c die Konzentration der zugesetzten Substanz in Gramm des wirksamen Ions auf 100 cm^3 der Lösung, c_m die Konzentration derselben in $\pm$ Gramm $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kationen} \\ \text{Anionen} \end{array} \right\}$ pro Liter Lösung, V die beobachtete kataphoretische Geschwindigkeit (gegen die Anode zu).

Lösung	C	Zusatz	$c \cdot 10^5$	$c_m \cdot 10^5$	$V \cdot 10^5$
Kupfer	$8.8 \cdot 10^{-3}$	KCl	0.0	0	–24.9
			6.0	–17.0	–25.7
			17.6	38.0	–26.2
			26.2	74.0	–22.8
			54.6	154.0	–18.7
		K_2SO_4	0.0	0.0	–25.4
			7.2	–7.7	–25.3
			17.8	19.2	–24.0
			35.6	38.4	–21.8
			89.0	96.0	–14.4
			142.4	153.0	0.0

¹⁾ J. Billiter, Ann. d. Phys. 11. 902. 1903; 13. 827. 1904; Ztschr. f. phys. Chem. 45. 807. 1903; 48. 513, 542. 1904; 49. 709. 1904; 51. 129, 167. 1905; Ztschr. f. Elektrochem. 8. 638. 1902; 14. 624. 1908; 15. 439. 1909.

²⁾ l. c., § 58.

Lösung	C	Zusatz	c. 10 ⁵	c _m . 10 ⁶	V. 10 ⁵
Kupfer	8 · 8 ⁻³	Al ₂ (SO ₄) ₃	0·0	0·0	-23·4
			13·4	-13·8	-21·5
			26·8	27·6	-19·2
			52·0	54·9	-18·5
		K ₃ PO ₄	0·0	0·0	-25·4
			3·4	- 3·6	-21·5
			7·0	7·2	-16·8
			13·6	14·4	- 3·4
		K ₄ (FeCy ₆) ₂	20·4	21·6	+ 4·8
			31·2	32·8	+ 7·9
			0·0	0·0	-30·4
			15·0	- 7·1	-14·0
Silber	6·5 · 10 ⁻³	Al ₂ (SO ₄) ₃	30·0	14·3	- 3·8
			45·0	21·4	- 1·0
			60·0	28·6	+ 1·5
			90·0	42·8	+ 9·1
			0·0	0·0	+22·4
Gold	6·2 · 10 ⁻³	Al ₂ (SO ₄) ₃	1·4	+ 5·1	+ 7·2
			3·8	14·0	- 5·9
			7·7	28·4	-13·8
			0·0	0·0	+33
			1·9	+ 7·0	+17·1
			3·8	14·0	- 1·7
			6·3	23·2	-13·5

Bemerkenswert ist, daß dabei das zweiwertige Anion SO₄ in K₂SO₄ und Al₂(SO₄)₃ gleich stark wirkt, daß also tatsächlich die Natur des Kations in diesem Falle gleichgültig ist, ferner, daß das dreiwertige Kation Al bei negativen Teilchen ungefähr ebenso stark wirksam ist wie die dreiwertigen Anionen PO₄, FeCy₆ bei positiven Teilchen. Die zu vollständiger Neutralisation der Doppelschichtladung erforderlichen Ionenkonzentrationen würden diesen Messungen gemäß betragen:

bei einwertigen Ionen (extrapoliert)	600 · 10 ⁻⁶	} Gramm-Ion pro Liter
" zweiwertigen "	150 · 10 ⁻⁶	
" dreiwertigen "	15 · 10 ⁻⁶	

Eine quantitative Vergleichen mit Perrins Resultaten § 49 ist nicht gut durchführbar, doch ist qualitativ vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Andererseits scheint aber in diesen Fällen, entgegen Perrins Ansicht, die Anwesenheit freier Säure (oder Alkali) nicht erforderlich zu sein, um eine Potentialdifferenz $\phi_i - \phi_a$

zu erzeugen, indem sich die Teilchen in der Regel desto rascher bewegen, je reiner das angewandte Wasser ist.

§ 62. Quantitative Messungen von R. Ellis. Während die bisher besprochenen Messungen sich fast durchweg auf kolloidale Suspensionen von Metallen oder anderen leitenden Substanzen bezogen, hat R. Ellis in einer schon im § 20 zitierten, sehr bemerkenswerten Arbeit¹⁾ die Kataphorese der Tröpfchen von Ölemulsionen studiert. Dies dürfte bisher der einzige genauer untersuchte Fall sein, wo die Leitfähigkeit die Anwendbarkeit der Theorie nicht beeinträchtigen kann; andererseits wäre hier vielleicht die in § 32 erwähnte Korrektur infolge Deformierbarkeit der Wand zu berücksichtigen.

Eine Messungsreihe bezog sich auf verschiedene Emulsionen in reinem Wasser und ergab die in § 59 angeführten kataphoretischen Geschwindigkeiten, welche in Übereinstimmung mit Coehns Regel sämtlich anodisch gerichtet waren. Sodann wurde ein „besonderes säurefreies“ Öl in Wasser beobachtet, dem kleine Mengen von HCl oder NaOH zugesetzt waren. Aus den gemessenen kataphoretischen Geschwindigkeiten ergaben sich für die Potentialdifferenz $\phi_i - \phi_a$ an den Grenzflächen Wasser-Öl und Wasser Glas (welche sich gleichfalls nach dem Verfahren § 20 berechnen läßt) folgende Resultate:

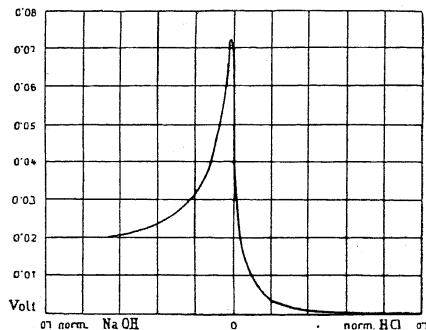
Flüssigkeit			V	$\phi_i - \phi_a$ (Wasser-Öl)	$\phi_i - \phi_a$ (Wasser-Glas)
0·1	norm	HCl	0·0	0·0	0·0
0·025	"	"	0·18	0·0022	0·0022
0·010	"	"	0·71	0·0088	0·0025
0·005	"	"	1·49	0·0185	0·0125
0·0	"	H ₂ O	3·59	0·050	0·064
0·001	"	NaOH	5·78	0·072	0·049
0·002	"	"	5·44	0·068	0·049
0·01	"	"	3·42	0·042	0·029
0·05	"	"	1·75	0·022	0·0155

Die für Wasser-Öl ermittelten Werte, welche in ihrer Abhängigkeit von der Anzahl H- und OH-Ionen durch den Verlauf der Kurve Figur 2 dargestellt werden, entsprechen dem von Perrin studierten Verhalten des Naphthalins und des Karborundums insofern, als die Potentialdifferenz in schwach alkalischer Lösung größer

¹⁾ Ridsdale Ellis, Ztschr. f. phys. Chem. 78. 321. 1911.

war, dagegen in saurer Lösung kleiner als in reinem Wasser. Doch gehen sie über die von jenem Beobachter erhaltenen Resultate hinaus, indem sie eine Abnahme des Potentials in größerer Konzentration der alkalischen Lösung dartun, welche Perrin nicht bemerkte. Dagegen wurden negative Werte von $\phi_i - \phi_a$ selbst in der 0.1 norm. sauren Lösung noch nicht erreicht.

Die Absolutwerte der Potentialdifferenzen sind wohl aus dem oben bemerkten Grunde einer gewissen Verbesserung bedürftig, doch ist der allgemeine Charakter der Kurve sehr instruktiv. Auch



Figur 2.

die Kurve für Wasser-Glas hat einen analogen Verlauf, nur tritt in derselben (wohl infolge zufälliger Versuchsfehler oder der in § 20 berührten Unvollkommenheit der Berechnungsmethode) der Umstand nicht genügend hervor, daß das Maximum von $\phi_i - \phi_a$ in eine schwach alkalische Lösung (vielleicht sogar unter 0.001 norm.) fallen dürfte¹⁾.

III. Zusammenhang mit der Stabilität der kolloidalen Lösungen.

§ 63. Koagulation im isoelektrischen Punkt, direkte Versuche von Hardy, Burton. Eine ganz eigentümliche Erscheinung ist der Zusammenhang zwischen der aus Versuchen über Kataphorese abzuleitenden Doppelschichtladung und der Stabilität der kolloidalen

¹⁾ Siehe Cameron u. Öttinger, l. c., § 53.

Lösungen. Wie schon erwähnt, hatte Hardy bemerkt¹⁾, daß durch Erwärmung modifiziertes Hühnereiweiß in sauren Lösungen, in denen es kathodisch wandert, wie auch in alkalischen, in denen es sich umgekehrt bewegt, stabil ist, und daß die Ausfällung gerade in dem isoelektrischen Punkte erfolgt, wo die Bewegung Null war. Auf die von Hardy gegebene Erklärung kommen wir im weiteren zurück. Aus dem äußerst umfangreichen, seitdem von zahlreichen Beobachtern angesammelten Beobachtungsmaterial scheint wohl zu folgen, daß diese Beziehung keine allgemeine Gültigkeit hat, indem Fälle konstatiert wurden, wo Koagulation nicht im isoelektrischen Punkt eintrat²⁾, aber in einer ausgedehnten Klasse von Fällen, insbesondere solchen, die zu den „Suspensionskolloiden“ gehören, ist ein solcher Zusammenhang sicher nachgewiesen.

Außer den direkten Beobachtungen von Hardy (loc. cit.) und von Svedberg³⁾ sind hier insbesondere die vorher zitierten, genauen Messungen Burtons an Metallkolloiden anzuführen, bei denen der Parallelismus zwischen der Schnelligkeit des Fällungsprozesses und der Abnahme der kataphoretischen Geschwindigkeit infolge von Elektrolytzusatz quantitativ verfolgt wurde⁴⁾. Als Beispiel führen wir die auf Zusatz von K_2SO_4 zu kolloidalem Kupfer bezüglichen Beobachtungen an:

Kataph. Geschw. V: 25.4 25.3 24.0 21.8 14.4 0.0 10⁻⁴ cm/sec.

Koagulation erfolgt: nicht merklich in 2 Wochen 2 Stunden 1 Stunde

§ 64. Parallelismus in der Beeinflussung von Stabilität und Elektromose durch Ionenzusatz. Außer den direkten Beobachtungen sind in weit ausgedehnterem Maße indirekte Nachweise eines solchen Zusammenhanges erbracht worden, indem die Fähigkeit verschiedener Elektrolyte, Koagulation hervorzubringen, durch die-

¹⁾ W. B. Hardy, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 385. 1900; Proc. Roy. Soc. **66**, 110. 1900.

²⁾ Vgl. z. B. J. Billiter, Ztschr. f. phys. Chem. **45**, 327. 1904; **51**, 129. 1905. — G. Quincke, Ann. d. Phys. **7**, 571. 1902. — W. Flemming, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 443. 1902. — J. Reissig, Ann. d. Phys. **27**, 186. 1908.*

³⁾ The Svedberg, Nova Act. R. Soc. Upsal. **2**, 153. 1907.

⁴⁾ Weitere Beweise für den Zusammenhang zwischen Koagulation und Neutralisierung der elektrischen Doppelschicht bringt R. Ellis, Ztschr. f. phys. Chem. **80**, 597. 1912, durch Versuche an Öl-Emulsionen, in Fortsetzung der im § 62 zitierten Arbeit.

selben Regeln bestimmt wird wie die Fähigkeit, die elektrische Doppelschichtladung zu neutralisieren (nach Perrin u. a.). Insbesondere handelt es sich um folgende, durch zahlreiche Forscher konstatierte Tatsachen:

1. Die Hardysche Fällungsregel: „Kolloidale Phasen werden nur von entgegengesetzt geladenen Ionen koaguliert“. So ist z. B. für die Koagulation der „negativen“ Stoffe Arsensulfid, Kaolin, Schwefel, Mastix die Gegenwart von H- oder Metallionen maßgebend, während die Gegenwart von OH-Ionen die Stabilität derartiger Kolloide nur noch vergrößert.

Nach Bredig¹⁾ sind Platinsole in schwach alkalischem Wasser stabiler als in reinem Wasser. Umgekehrt wird z. B. das positive Eisenhydroxyd durch Alkalizusatz koaguliert; wird jedoch zum Koagulum wieder Säure zugesetzt, so wird es wiederum in Lösung gebracht²⁾. Ausdrücklich sei bemerkt, daß hierbei nur freie Ionen in Betracht kommen, daher fallen schwach dissoziierte Elektrolyte erst in viel stärkerer Konzentration als stark dissoziierte. Nicht-elektrolyte sind in der Regel einflußlos³⁾.

2. Die Schulzesche Wertigkeitsregel⁴⁾: „Die Fällungskraft der Ionen steigt außerordentlich mit der Wertigkeit derselben“. Hierbei sind jedoch H und OH ausgenommen, welche eine ausnahmsweise starke Fällungskraft für entgegengesetzt geladene Teilchen besitzen. Nach Schulze würde das Verhältnis gleich wirksamer Konzentrationen ein-, zwei-, dreiwertiger Radikale betragen: 350:20:1. Nach Picton u. Linder wäre das Verhältnis der Fällungskraft solcher Ionen: 1:35:1023. Freundlich⁵⁾ gibt beispielsweise folgende, an einem Platinsol in gleicher Weise Fällung bewirkende Ionenkonzentrationen an: KCl 2·2; BaCl₂ 0·058; $\frac{1}{2}$ Al₂(SO₄)₃ 0·013.

¹⁾ G. Bredig, Anorg. Fermente. 1901, p. 26ff.

²⁾ A. Mayer, G. Schaeffer u. E. Terroine, C. R. **145**. 918. 1907.

³⁾ H. Freundlich, Ztschr. f. phys. Chem. **44**. 136. 1903.

⁴⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **25**. 431. 1882; **27**. 320. 1883; **32**. 380. 1885. — Siehe auch die theoretischen Spekulationen von W. C. D. Whet- ham, Phil. Mag. **48**. 474. 1899; Ztschr. f. phys. Chem. **32**. 637. 1900 und deren Kritik durch H. Freundlich, Ztschr. f. phys. Chem. **44**. 145. 1903.

⁵⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, p. 355. Vgl. auch z. B. H. W. Woudstra, Ztschr. f. phys. Chem. **60**. 607. 1908. — Sven Odén, ebd. **78**. 682. 1911.

Übrigens sind konstante Verhältniszahlen überhaupt nicht vorhanden, da die Fällungswerte mit der Konzentration der zu fällenden Lösung sich ändern, und es auch schwer ist, eine einheitliche Methode zur Kontrolle des Koagulationsvorganges anzugeben.

Jedenfalls tritt in diesen Regeln ein auffällender Parallelismus mit dem von Perrin konstatierten Einfluß der Elektrolyte auf die Elektrosiose zutage, und Perrin schließt sich auch vollkommen der Theorie von Hardy an, wonach die Koagulation an das Verschwinden der Doppelschichtladung gebunden ist. Die Rolle der letzteren wird auch durch eine charakteristische Beobachtung erwiesen, wonach entgegengesetzt geladene Kolloide und nur solche einander in geeigneten Konzentrationen ausfallen. So werden z. B. die negativen Metallsole durch die positiven Hydroxyde und positiven Farbstoffe (Magdalarot, Bismarckbraun) gefällt.

H. Freundlich und G. v. Elissasoff konstatieren den Parallelismus dieser beiden Erscheinungen übrigens auch in solchen Einzelheiten, welche über diese zwei allgemeinen Regeln hinausgehen (Einfluß organischer Farbstoffe u. dgl.)¹⁾

§ 65. Theorie von Hardy, Berechnung von Smoluchowski. Ohne in weitere Einzelheiten des heute so kolossal angewachsenen, auf die Fällungserscheinungen der Kolloide bezüglichen Tatsachen-Materials einzugehen, wollen wir nur noch kurz die Theorien besprechen, welche eine Erklärung des eben dargelegten Zusammenhanges bewirken. Hardy (loc. cit.) äußerte den im Prinzip ganz richtigen Gedanken, die elektrische Doppelschicht müsse eine Schutzwirkung ausüben, indem sie dem unter Einfluß der Schwere erfolgenden Niedersinken der Teilchen entgegenwirke. Denn durch Dorns Versuche (§ 23) war ja festgestellt, daß fallende Teilchen einen „kataphorethischen“ Strömungsstrom in der Umgebung erzeugen, und die dabei auftretende Joulesche Wärme muß von der potentiellen Energie der Schwere jener Teilchen bestritten werden.

Nun hat aber Smoluchowski²⁾ berechnet, daß der Widerstand einer sich mit konstanter Geschwindigkeit in einer zähen Flüssigkeit bewegenden Kugel (von Radius a) durch jene Wirkung im Verhältnis

¹⁾ H. Freundlich und G. v. Elissasoff, Ztschr. f. phys. Chem. **79**. 407. 1912; vgl. auch §§ 54, 71.

²⁾ M. Smoluchowski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 1903, p. 182. [Vol. I, p. 403. *Ez.*]

$$1 : \left\{ 1 + \left[\frac{K(\phi_i - \phi_a)^2}{4\pi} \right] \frac{\sigma}{a^2 \eta} \right\}$$

vermehrt wird. Diese Vergrößerung des normalen Zähigkeitswiderstandes ist somit dem Quadrat des Teilchenradius umgekehrt proportional, würde aber in reinem Wasser:

$$\sigma = 10^6 \left(\frac{\text{Ohm}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{1}{2} \cdot 10^{-5} \text{ (C. G. S.)}$$

unter der Annahme $\phi_i - \phi_a = 0.025$ Volt erst bei einem kleineren Durchmesser als 10^{-5} cm den Widerstand auf das Doppelte erhöhen. Bei so kleinen ultramikroskopischen Teilchen genügt aber schon der normale Zähigkeitswiderstand vollständig, um eine scheinbare Stabilität gegenüber der Schwerkraft vorzutauschen, indem dieselben nach der Stokesschen Formel pro Jahr nur um Strecken von der Größenordnung einiger Zentimeter sinken würden.

Die neueren Untersuchungen über Brownsche Bewegung¹⁾ haben diese Frage von einer neuen Seite beleuchtet. Denn ihnen zufolge muß eine aus genügend kleinen Teilchen bestehende Suspension, infolge der Brownschen Bewegung derselben, an und für sich eine gewisse wahre Stabilität gegenüber der Schwerkraft besitzen, da sie sich im Gleichgewichtszustand wie ein Gas verhalten wird, mit einer von unten nach oben allmählich abnehmenden Dichte, bzw. Teilchenzahl. Es ist da dieselbe Formel gültig wie für die barometrische Höhenmessung, nur daß im Falle einer wässrigen Suspension die Höhe der „stabilen“ Atmosphäre durch die Größe²⁾

$$H = \frac{k}{mg \left(1 - \frac{1}{\rho} \right)}$$

bestimmt ist, also im umgekehrt proportionalen Verhältnis zur Masse m der Teilchen steht. Sowohl die scheinbare als auch die wahre Stabilität wird also durch die Kleinheit der Teilchen bedingt. Es handelt sich also um Erklärung des Prozesses der Koagulation kleinerer Teilchen zu größeren Massen, das Niedersinken ist dann nur eine Folgeerscheinung des Zusammenballens.

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. 549. 1905; 19. 371. 1906; M. Smoluchowski, ibidem 21. 756. 1906. — J. Perrin, Ann. d. Chim. Phys. 18. 5. 1909.

²⁾ Die Konstante k hat den ungefähren Wert $4.3 \cdot 10^{-14}$ (für mittlere Temperatur); g ist die Schwerebeschleunigung, ρ die Dichte der Substanz der Teilchen.

§ 66. Kapillarelektische Theorie, elektromotische Schutzwirkung. Die Erklärung des Koagulationsprozesses hat Bredig¹⁾ durch eine elektrokapillare Theorie zu geben versucht, ein Gedanke, welchem sich Perrin, Lottermoser u. a. anschließen. Bredig beruft sich auf die allgemein angenommene Helmholtzsche Theorie des Lippmannschen Phänomens, derzufolge die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen die Elektrolytlösung dann einen Maximalwert erreicht, wenn die Potentialdifferenz beider Phasen Null wird. Analog sollte die Kapillarspannung, welche das Zusammenballen der Teilchen in kolloidalen Lösungen hervorzurufen sucht, im isoelektrischen Punkt einen Maximalwert erreichen und so die Koagulation begünstigen²⁾. Diese Theorie hat gewiß manches für sich, wenngleich sie ihre definitive Form noch nicht erlangt hat. Denn es ist klar, daß die Oberflächenspannung beim Vereinigen kleinerer Tröpfchen zu größeren in Aktion kommt, aber weniger einleuchtend ist die Sache, wenn es sich um ein Aneinanderschieben von festen Teilchen, ohne Vereinigung zu einer zusammenhängenden Masse, handelt, wie das eben bei Koagulation meist stattfindet. Man müßte sich höchstens die Kapillarkräfte (nach Bakker u. a.) in einer Schichte von endlicher Dicke lokalisiert denken, und dadurch würde auch der Einwand Billiters, daß die Kapillarkräfte keine Fernwirkung ausüben können, erledigt werden. Allerdings ist es bei unserer mangelhaften Kenntnis der Natur der Kapillarkräfte zurzeit noch nicht möglich, die Theorie durch Berücksichtigung dieses Umstandes in eine präzise Form zu bringen.

Außerdem ist übrigens auch noch eine gewisse, an Hardys Theorie erinnernde Schutzwirkung der elektrischen Doppelschichte denkbar. Wenn nämlich zwei Teilchen infolge der Brownschen Bewegung einander genähert werden, so wirkt einer weiteren Annäherung ein Zähigkeitswiderstand entgegen, welcher desto größer ist, je dünner die trennende Flüssigkeitsschichte. Infolge Anwesenheit der elektrischen Doppelschichte muß derselbe sehr gesteigert werden, analog, wie bei der oben berechneten Widerstandsvermehrung gegen translatorische Bewegung eines einzelnen Teilchens. Im isoelektrischen Punkte würde dieser Zusatzwiderstand verschwinden.

¹⁾ G. Bredig, Anorg. Fermente. 1901, p. 15.

²⁾ R. Ellis findet keinen Zusammenhang der Koagulation mit der Oberflächenspannung und spricht sich für eine spezifische Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht aus (loc. cit. § 68).

§ 67. Elektrostatische Theorie von Billiter, Freundlich's Theorie der Ladungsasymmetrie. Den im vorigen Paragraphen dargestellten Anschauungen zufolge wäre die Wirkung des Ionenzusatzes eine gewissermaßen indirekte, indem sie auf der dadurch hervorgerufenen Annullierung des Doppelschichtpotentials beruhen würde. Dagegen sucht Billiter ¹⁾ den Einfluß der Ionen auf die Koagulation durch eine direkte elektrostatische Anziehung derselben auf die geladenen Teilchen der Suspension zu erklären. Es wurde schon im § 31 die Grundannahme der Theorie Billiters erwähnt — daß nämlich die Doppelschicht einen einseitigen Ladungsüberschuß besitze und infolgedessen elektrostatische Fernwirkung ausübe — und es wurden auch die Schwierigkeiten erwähnt, welche einer solchen Annahme im Wege stehen. Sonst lassen sich übrigens die Ausführungen Billiters auch teilweise im Sinne der späteren, genauer präzisierten Adsorptionstheorie Freundlich's (§ 71) interpretieren.

Was den Mechanismus des Koagulationsvorganges anbelangt, weist Freundlich ²⁾ auf gewisse von Rayleigh und Kaiser ³⁾ beobachtete Erscheinungen hin, in welchen elektrische Potentialdifferenzen für das Zerfallen bzw. Vereinigen von Flüssigkeitströpfchen, Strahlen, Seifenblasen wesentlich bestimmend waren, und erklärt die Koagulation in analoger Weise durch zufällige Ladungsasymmetrien, welche das Durchbrechen der trennenden Flüssigkeitsschicht begünstigen müssen. Die Möglichkeit eines solchen Einflusses ist gewiß nicht in Abrede zu stellen, aber es ist schwer, sich eine Meinung über deren Größe zu bilden, und es dürften doch wohl die in § 66 genannten Faktoren in erster Linie in Betracht zu ziehen sein.

D. Theoretische Überlegungen betrifft Natur der elektrosmotischen Doppelschicht.

§ 68. Perrins Theorie. Die im Abschnitt C besprochenen Untersuchungen haben unzweifelhaft dargetan, daß für die Ausbildung des Doppelschichtpotentials die Gegenwart elektrolytischer Ionen,

¹⁾ J. Billiter, l. c. § 61.

²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie. 1909, p. 261, 347.

³⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 28. 406. 1879; 34. 130. 1882. — E. Kaiser, Wied. Ann. 53. 667. 1894.

und zwar besonders der H-, OH-Ionen, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ob ohne einen gewissen Gehalt an solchen Ionen an der Grenzfläche zweier Stoffe überhaupt keine Doppelschicht zustandekommt, wie Perrin meint, das wird allerdings schwer zu entscheiden sein, denn bekanntlich gelingt es nur sehr schwer, Dielektrika soweit von spurenweise vorhandenen Elektrolyten zu reinigen, daß deren Eigenleitfähigkeit zum Ausdruck kommt; und diese rührt dann von der Anwesenheit nichtelektrolytischer Ionen her, von der Art, wie sie bei der Elektrizitätsleitung in Gasen zum Vorschein kommen ¹⁾.

Es sind mancherlei Versuche gemacht worden, die Wirkung des Ionengehaltes auf die Doppelschichtladung theoretisch zu erklären. So erwähnten wir schon Perrins Theorie ²⁾, welche dieselbe im Anschluß an gewisse Gedanken Langvins auf die Kleinheit der H-, OH-Ionen zurückführt. Solche kleine Ionen können mit ihren Schwerpunkten offenbar der festen Wand näher kommen als große Ionen, und darauf solle das Überwiegen derselben in der äußersten Schichte beruhen. Man könnte diese Theorie als eine rein mechanische bezeichnen. Überdies schlägt jedoch Perrin (loc. cit.) noch eine etwas abweichende Fassung, allerdings in recht unbestimmter Weise, vor, welche die große elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit der H-, OH Ionen für jene Phänomene verantwortlich macht. Es ist in diesem Zusammenhang meist von einer „Diffusionstheorie“ die Rede, ohne daß dieselbe jedoch irgendwo klar auseinandergesetzt wäre, und man meint damit ungefähr jene Theorie, welche Knoblauch zur Erklärung gewisser, beim Kontakt fester Körper beobachteter Elektrisierungseffekte angewendet hat (siehe § 74). Dieselbe erinnert auch an den Mechanismus der Entstehung elektrostatischer Ladungen in Gasen, welche beim Durchströmen von Glas- oder Metallröhren einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt sind.

Gegen beide Erklärungsarten ist vor allem einzuwenden, daß der Parallelismus mit der Wanderungsgeschwindigkeit durchaus nicht allgemein stimmt; so kommt der Unterschied zwischen H-, OH-Ionen (Wanderungsgeschwindigkeiten 318:174) nicht zum Vorschein, auch erwähnt Perrin selbst, daß eine Lösung von LiBr

¹⁾ Vgl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 28. 326. 1909. Siehe auch § 72.

²⁾ J. Perrin, Journ. Chim. Phys. 2. 635. 1904.

(Wanderungsgeschwindigkeiten 33:67) sich unerwarteterweise gar nicht elektromotisch wirksam erwies. Dagegen ist nicht recht ersichtlich, wie sich gemäß dieser Theorie die enormen individuellen Unterschiede verschiedener Ionenarten (§ 54) erklären sollten. Der mechanischen Theorie gemäß könnte die Dicke der Doppelschicht nur die Größenordnung der Atomradien besitzen, was aus anderen Gründen (§ 25) nicht sehr wahrscheinlich ist. Sie ist aber wenigstens klar verständlich, was man von der Diffusionstheorie — in ihrer Anwendung auf die elektromotischen Doppelschichten — nicht sagen kann. Im Falle eines stationären Geschwindigkeitszustandes können doch die Unterschiede der Diffusions-, bzw. elektrolitischen Wanderungsgeschwindigkeit keine Potentialdifferenz hervorbringen, da in jeder Richtung gleich viel Ionen jeder Art hin- und zurückwandern müssen. Der Vergleich mit der in Gasen beobachteten Ionenadsorption und Ionendiffusion ist nicht zutreffend, denn in letzteren handelt es sich um keine Gleichgewichtszustände. Es wird dort im Innern des Gases durch eine äußere Energiequelle eine bestimmte Anzahl von Ionen neu erzeugt, und diejenigen, welche an die Wand stoßen, bleiben an derselben ein für allemal haften.

§ 69. Osmotische Theorie, Billiters absoluter Nullpunkt des Potentials. Wenden wir uns nun zur „osmotischen“ Theorie. Die bekannte Theorie Nernsts hat das Wesen der Potentialsprünge zwischen Metall und Elektrolyt sowie zwischen verschiedenen Elektrolyten klar gelegt, und in Weiterbildung derselben hat eine bemerkenswerte Arbeit von Haber u. Klemensiewicz¹⁾ uns in die elektromotorischen Kräfte Einsicht gewährt, welche allgemein an den Grenzen verschiedener elektrolytischer Phasen bestehen.

Es war naheliegend, die durch Nernsts osmotische Theorie definierten elektromotorischen Kräfte mit dem Potentialsprung der Doppelschicht zu identifizieren und die theoretischen Werte mit den Ergebnissen elektromotischer Versuche zu vergleichen.

Von diesem Standpunkte aus läßt sich der den Arbeiten Billiters²⁾ zugrunde liegende Gedanke verstehen, obzwar Billiters Auffassungsweise der kataphoretischen Erscheinungen in einigen schon erwähnten Punkten (vgl. § 31) von der hier vertretenen ab-

¹⁾ F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Ztschr. f. phys. Chem. 67. 385. 1909.

²⁾ J. Billiter, l. c. § 60.

weicht. Billiter stellt sich die Aufgabe, mittelst elektromotischer Methoden Lösungen aufzusuchen, welche mit dem sie berührenden Metall isoelektrisch sind, um so den absoluten Nullpunkt des Potentials in der Spannungsreihe der Metalle zu bestimmen. Aus seinen Versuchen, bei denen er sich sieben verschiedener Methoden bediente, schloß er, daß nicht der aus Helmholtzs Theorie der kapillarelektischen Erscheinungen abgeleitete Nullpunkt der richtige sei, demzufolge die Kalomeldezinormal-Elektrode ein Potential von -0.57 Volt hätte, sondern daß derselbe um 0.7 Volt höher liege, so daß das Potential der Kalomel-Elektrode $+0.13$ V betragen würde.

Billiters Arbeiten haben zu einer langen Polemik Anlaß gegeben; es sind sowohl seine Versuche selbst, wie auch die aus denselben gezogenen Folgerungen von verschiedenen Seiten¹⁾ scharf angegriffen worden, wogegen Billiter auf seinem Standpunkt beharrte, ohne daß bis heute die Sache vollständig klargestellt wäre. Insbesondere scheint die Allgemeingültigkeit des Billiterschen Nullpunktes durch Mäkelts Beobachtungen in Frage gestellt, denen zufolge für die elektromotischen Erscheinungen von Silberlösungen an Silber nicht das hauptsächlich vom Gehalt an Silberionen abhängige Potential der Lösung maßgebend ist, sondern (im Einklang mit Perrin) geringe Zusätze von H und OH-Ionen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

§ 70. Unterschied des elektromotischen und des Nernstschen Potentialsprunges. Auf jeden Fall muß man wohl Freundlich darin Recht geben²⁾, daß es von vornherein gar nicht nötig ist, den Nernstschen Potentialsprung mit der in den elektromotischen Erscheinungen wirksamen Doppelschicht zu identifizieren. Es wurde schon im § 31 bemerkt, daß in den elektromotischen Erscheinungen als $(\phi_i - \phi_a)$ nur derjenige Teil der gesamten Potentialdifferenz wirksam ist, welcher auf die Distanz zwischen der ruhenden, der Wand anhaftenden Flüssigkeitsschicht und dem Innern der Flüssigkeit entfällt. Darauf weist insbesondere auch die Größe

¹⁾ W. R. Whitney u. E. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26. 1339. 1904. — H. M. Goodwin u. R. B. Sosman, Phys. Rev. 21. 129. 1905. — W. Palmer, Ztschr. phys. Chemie 59. 166. 1907. — H. Freundlich u. E. Mäkel, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 161. 1909. — E. Mäkel, Dissert. Leipzig 1909.

²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, p. 244. — H. Freundlich u. E. Mäkel, l. c.

M. Smoluchowski. III.

der „elektromotischen“ Potentialsprünge hin, welche einige Hundertstel Volt betragen, im Gegensatz zu den die Größenordnung ganzer oder Zehntel Volt betragenden Nernstschen Potentialsprüngen.

Diese Überlegungen sich auch geeignet, die Resultate zu erklären, welche Cameron und Öttinger in ihrer § 53 erwähnten Arbeit erhalten haben. Es ist dies ein interessanter Versuch einer quantitativen Vergleichung der zwei Potentialsprünge, oder eigentlich: einer durch Zusatz von Säuren oder Basen hervorgebrachten Änderung derselben, welcher auch den anderen Arbeiten gegenüber den Vorteil besitzt, daß er tatsächlich mit einer nichtleitenden Wand, nämlich Glas, angestellt ist, und hierbei die Berechtigung der Helmholtzschen Formeln außer Zweifel steht. Da sich nämlich, den Versuchen von Haber und Klemensiewicz gemäß, Glas verhält wie eine Wasserstoff- (resp. OH-) Elektrode konstanter Konzentration, findet man aus den bekannten Nernstschen Formeln leicht, daß die osmotische Potentialdifferenz Glas—Lösung um 0.43 Volt abnimmt, wenn man von einer $\frac{1}{3000}$ normalen Alkalilösung zu einer $\frac{1}{3000}$ normalen Säurelösung übergeht. Die Strömungsstrom-Messungen gaben jedoch tatsächlich nur eine Abnahme von ca. 0.015 Volt. Das ist nicht verwunderlich, wenn bei letzteren nur ein Teil der gesamten Potentialdifferenz aktiv ist. Im Gegensatz hierzu würde bei den kapillarelektischen Versuchen, wo es sich um Dehnungen der Grenzschichten zweier angrenzender Flüssigkeiten handelt, die gesamte Potentialdifferenz zwischen denselben in Aktion treten¹⁾.

Noch krasser tritt die Unvereinbarkeit der Nernst-Haberschen osmotischen Theorie mit der Elektromose in den im § 62 erwähnten Messungen von R. Ellis zutage, welche sich auf das Verhalten von Glas gegen saure und alkalische Lösungen von größerer Konzentration beziehen. Die Abnahme der Potentialdifferenz mit Zunahme der Konzentration sowie die Kleinheit der erhaltenen Zahlen beweisen, daß hier eine ganz andere Potentialdifferenz ins

¹⁾ Auch bei festen Körpern kann es bei elastischen Deformationen zu einer Dehnung der Oberflächen kommen; ist der Körper von einem Elektrolyten umgeben, so ruft dies eigentümliche elektrische Wirkungen hervor. Vgl. Krouchkoll, Ann. Chim. Phys. 17. 129. 1889; E. Guillaume, C. R. 147. 53. 1908; J. Perrin, ebd. p. 55.

Spiel kommt als der Nernstsche Potentialsprung. Dasselbe gilt von den Messungen von Riéty und Elissafoff (§§ 53, 54).

§ 71. Freundlichs Adsorptionstheorie. Die Frage, woher die bei den elektromotischen Erscheinungen wirksame Potentialdifferenz stamme, hat Freundlich dahin beantwortet¹⁾, daß sie auf Adsorptionsercheinungen der Ionen in den der Oberfläche oder den Wänden benachbarten Schichten der Flüssigkeit beruhe. Sobald Ungleichheiten in den Adsorptionskoeffizienten der verschiedenen Ionen existieren, müssen die dadurch verursachten Ungleichförmigkeiten der Verteilung derselben das Auftreten derartiger Potentialdifferenzen veranlassen. Demnach hätte man sich vorzustellen, daß der Nernstsche und der Adsorptions-Potentialsprung zwei voneinander fast unabhängige, übereinander superponierte Erscheinungen sind. Ersterer wäre unmittelbar an der Grenzfläche der beiden Medien lokalisiert, und die entgegengesetzt geladenen Schichten würden so fest aneinander haften, daß eine Verschiebung nicht in Betracht kommt; letzterer würde sich in eine Schichte von größerer Dicke erstrecken, deren einzelne Teile gemäß den hydrodynamischen Gleichungen zäher Flüssigkeiten gegeneinander verschiebbar sind. Dieser Adsorptionstheorie gemäß erklärt sich also die bevorzugte Rolle der H, OH-Ionen dadurch, daß dieselben im Gegensatz zu den Salzen stark adsorbiert werden. Ist z. B. die einen indifferenten festen Stoff berührende Lösung schwach sauer, so werden sich die H-Ionen in der benetzenden Flüssigkeitsschicht anreichern; die Wand wird positiv gegen die Flüssigkeit erscheinen. In alkalischer Lösung tritt das Umgekehrte ein.

Tatsächlich weisen auch andere Erscheinungen auf die größere Adsorbierbarkeit dieser Ionen hin, auch erklärt sich leicht der von Perrin konstatierte Einfluß zugesetzter Anionen und Kationen, ebenso wie die Gestalt der Konzentrationsfunktion. Geringe Zusätze bringen nämlich die größte Änderung im Potentialwert hervor, wenn der Neutralpunkt eben überschritten wird; ebenso charakterisiert die Adsorption das Merkmal, daß die Verdichtung an der Oberfläche (im Verhältnis zur Konzentration im Innern) am größten ist für die verdünntesten Lösungen. Auch das bei Kolloiden wahr-

¹⁾ H. Freundlich u. E. Mäkel, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 161. 1909.—H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, p. 244ff.

genommene Mitreißen der fallenden Ionen ¹⁾ spricht sehr für diese Theorie.

Allerdings findet es Freundlich ²⁾ später für nötig, die obige Theorie einigermaßen zu modifizieren. Auf Grund der von Elissaff ausgeführten Versuche (§ 54) bemerkt er, daß weder Perrins Theorie zu halten ist, welche alles auf die Beweglichkeit der H- und OH-Ionen zurückführt, noch Habers osmotische Theorie, noch Freundlichs Adsorptionstheorie in ihrer ursprünglichen Gestalt. Wäre nämlich die oben gegebene Erklärung der Doppelschicht durch verschiedene Adsorption der Ionen richtig, so müßten die stark adsorbierbaren Anionen organischer Säuren eine negative Aufladung der Wand begünstigen (wie die Alkalien), was sich nicht bestätigt. Die Verfasser schließen, daß die elektrischen Eigenschaften der Wand eine eigene, von der Art des Materials abhängende Ursache haben, und daß die Adsorption nur mittelbar, durch Änderung der Konzentration des (ganzen) Salzes an der Wand, ins Spiel tritt.

Die Adsorptionstheorie hat gewiß viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn es ist ja von vornherein klar, daß die gerade in den Grenzschichten sich abspielenden Adsorptionsvorgänge für die elektromotischen Erscheinungen von maßgebender Bedeutung sein müssen, wenngleich sie noch keine endgültige Erklärung bildet, da eben der Mechanismus der Adsorption selber noch nicht genügend klargelegt ist.

Die Erkenntnis des Zusammenhanges dieser beiden Gruppen von Erscheinungen ist jedenfalls von großem Werte, wenn auch die Aufgabe noch zu lösen bleibt, eine klare theoretische Begründung des empirischen, auf die Adsorption bezüglichen Materials zu geben. Die eigentliche Ursache der elektrischen Doppelschicht würde allerdings durch die „modifizierte“ Adsorptionstheorie nicht erklärt werden, und wir müssen gestehen, daß wir heute von einem

¹⁾ Und zwar werden verschiedene Ionen in annähernd äquivalenten Mengen mitgerissen: H. Picton u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. **67**, 63. 1895. — W. R. Whitney u. E. J. Ober, Ztschr. phys. Chem. **39**, 630. 1902. — H. Freundlich, Koll. Ztschr. **1**, 321. 1907.

²⁾ H. Freundlich und G. v. Elissaff, Ztschr. f. phys. Chem. **79**, 407. 1912.

wahren Verständnis des Mechanismus dieser Erscheinungen noch weit entfernt sind ¹⁾.

E. Rückblick auf die Doppelschicht-Theorie.

§ 72. Mängel der Theorie Helmholtzs, Ionentheorie. Nach dem im letzten Abschnitt Gesagten erscheint es wohl sicher, daß eine vollständige Theorie der elektromotischen Erscheinungen, welche dem Einfluß der physikalischen und chemischen Faktoren Rechnung tragen würde, sich erst auf Grund eingehender Kenntnis der Adsorptionsercheinungen entwickeln lassen wird; dabei werden die Rechnungen eine grundsätzliche Abänderung im Sinne der Ionentheorie erfordern. Die kontinuierlich verlaufende Doppelschicht bildet ja nur einen makroskopischen Begriff, der sich bei mikroskopischer Betrachtung in eine Anhäufung diskreter Ionen auflösen muß. Die Helmholtzsche Theorie ist also nur als eine provisorische, die formalen Gesetze allerdings vortrefflich erklärende Theorie anzusehen; sie bedarf der weiteren Ausbildung durch Berücksichtigung des Mechanismus der elektrischen Erscheinungen, d. i. der elektrolytischen Wanderung und der Verteilungsgesetze der Ionen ²⁾. Hierdurch wird einerseits die in die Helmholtzsche Theorie als rein empirische Größe eingehende Potentialdifferenz der Doppelschicht in ihrer Abhängigkeit von den maßgebenden chemischen Faktoren dargestellt werden, andererseits werden die theoretischen Formeln in einem wesentlichen Punkte ergänzt werden. Helmholtzs Berechnungsweise setzt nämlich eine überall konstante Ohmsche Leitfähigkeit des flüssigen Mediums voraus. Sie ist also wohl auf Wasser und elektrolytische Lösungen anwendbar,

¹⁾ Ionen, welche sich in der Nähe der Grenzfläche zweier Dielektrika befinden, müssen gewissen elektrostatischen Anziehungskräften ausgesetzt sein, die vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten abhängen. Vielleicht könnte dies einen Anknüpfungspunkt an die Coehn'sche Regel geben. Siehe auch W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 532. 1894. Auch sei auf eine interessante theoretische Arbeit von Gouy, Bull. Soc. Franç. Phys. 1910, p. 148, über Ionenverteilung in der Nähe einer statisch geladenen Oberfläche eines Elektrolyten hingewiesen. Einen anderen Weg zu einer formalen Theorie kann Nernsts Hypothese von der Existenz eines spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen bilden: W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 139. 1892. Siehe auch die im § 55 erwähnten theoretischen Spekulationen Grumbachs (Journ. d. Phys. **2**, 283, 385. 1912).

²⁾ Siehe auch § 37.

aber nur in Fällen, wo keine merklichen Konzentrationsunterschiede auftreten; dagegen ist ihre Anwendung auf isolierende Dielektrika, wie Benzol, Hexan usw., in welchen Erscheinungen des Sättigungsstromes auftreten, nur in sehr beschränktem Maße gestattet. Im Falle von Kapillarröhren bleibt sie noch teilweise gültig, aber bei ungleichförmiger Stromverteilung, wie z. B. bei Kataphorese, müssen die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz die Erscheinungen ganz bedeutend modifizieren.

Unter anderen hat Warburg¹⁾ darauf hingewiesen, daß schlechtleitende dielektrische Flüssigkeiten infolge von Ungleichförmigkeiten der Leitfähigkeit mechanischen Volumkräften ausgesetzt sind, welche die Entstehung von Strömungen veranlassen können.

Grundsätzliche Verschiedenheiten des Mechanismus der Elektrizitätsleitung bedingen auch den tiefgreifenden Unterschied zwischen elektrosmotischen Erscheinungen in (elektrolytischen) Flüssigkeiten und gewissen in Gasen sich abspielenden Vorgängen, welche auf den ersten Blick eine gewisse oberflächliche Ähnlichkeit aufweisen, wie z. B. die Entfernung von Rauch, Nebelteilchen aus Luft mittels eines elektrischen Feldes, die Elektrisierung von ionisierter Luft beim Durchströmen von Röhren u. dergl.

F. Zusammenhang mit der Reibungselektrizität fester Körper.

§ 73. Ähnlichkeiten und Unterschiede des Mechanismus der Stromerzeugung. Es hat schon Helmholtz²⁾ in seiner für die Elektromose grundlegenden Abhandlung „Über elektrische Grenzschichten“ den Gedanken ausgesprochen, daß die Elektrizitätserregung durch Reibung fester Körper nahe verwandt ist mit der Erzeugung der Strömungsströme. Dieser Gedanke hat allgemeine Zustimmung gefunden, da so erstere, noch immer so dunkle Erscheinung auf ein klar erkanntes, quantitativ verfolgbares Phänomen zurückgeführt würde, und seitdem bezeichnen manche Autoren die elektrosmotischen Erscheinungen geradezu als „reibungselektrische“. Der Mechanismus beider Arten von Erscheinungen weist jedoch ganz charakteristische Unterschiede auf, welche bei dieser Gelegenheit hervorgehoben seien:

1. Bei den Strömungsströmen bleiben Flüssigkeit und feste Körper in dauerndem Kontakt; es entstehen Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Teilen der Flüssigkeit. Für die Reibungselektrisierung fester Körper ist es wesentlich, daß die aneinander geriebenen Körper, oder wenigstens die betreffenden Teile der Oberflächen derselben wieder voneinander entfernt werden; dabei werden auf den beiden getrennten Körpern entgegengesetzte Ladungen frei. Die Strömungsströme hängen wesentlich zusammen mit Verschiebung der oberflächlichen Flüssigkeitsschichten in tangentialer Richtung; die geweckte elektromotorische Kraft ist proportional der Strömungsgeschwindigkeit. Bei der Reibungselektrisierung scheint die mechanische Reibung eine untergeordnete Rolle zu spielen und es scheint der Kontakt der Körper das Maßgebende zu sein; die erhaltenen Potentialdifferenzen sind nach Pecclet von der Reibungsgeschwindigkeit unabhängig.

Daß es auf den Kontakt ankommt, zeigt sich insbesondere deutlich bei Versuchen, bei denen feste Körper in Flüssigkeiten eingetaucht werden und nach dem Herausziehen, falls sie nicht benetzt werden, elektrische Ladungen tragen. An Quecksilber sind solche Erscheinungen schon seit langem bekannt (vgl. z. B. Wiedemann Elektrizität I, p. 907); ähnliche Beobachtungen quantitativer Art hat neuerdings Christiansen mit Benutzung verschiedener Flüssigkeiten resp. wässriger Lösungen angestellt¹⁾. Er verfuhr dabei in der Weise, daß er die Flüssigkeit in ein (eventuell mit Wachs, Harz, Paraffin u. dergl. ausgekleidetes) Glasrohr einsaugte und dann wieder austrieb. Die dabei entstehende Ladung gab sich am Ausschlag eines Elektrometers zu erkennen, welches mit einem die Glasröhre umhüllenden Stanniolstreifen verbunden war.

2. Bei der Reibung fester Körper kommen drei Medien in Betracht, und es ist wahrscheinlich, daß das bei dem Vorgange anwesende Gas auch eine gewisse Rolle spielt. Direkte Beweise sind wohl kaum vorhanden, aber der von Lenard, J. J. Thomson u. a. konstatierte Einfluß der Gasatmosphäre auf die einigermaßen verwandten Erscheinungen der Wasserfallelektrizität läßt auch hier eine analoge Wirkung erwarten. Dies bedingt naturgemäß eine bedeutende Komplikation.

¹⁾ E. Warburg, Wied. Ann. 54. 398. 1895.

²⁾ H. v. Helmholtz, l. c. § 10.

¹⁾ C. Christiansen, Overs. Dansk. Vid. Selsk. Forh. 1909. p. 581; 1911 p. 238; Ann. d. Phys. 40. 107. 233. 1913.

Der Mechanismus beider Arten von Phänomenen ist also grundsätzlich verschieden, wenn auch eine gemeinsame Grundlage im Bestehen der elektrischen Doppelschichten an den Grenzflächen der Dielektrika gegeben ist.

§ 74. Analogien in der Abhängigkeit von der chemischen Natur der Stoffe. Die Verwandtschaft der Reibungselektrisierung mit den elektromotischen Erscheinungen gibt sich auch in der Abhängigkeit derselben von der Natur der in Betracht kommenden Stoffe zu erkennen.

Von der Coehnschen Regel und den von Urheber derselben als Stütze herangezogenen Spannungsreihen fester Dielektrika war schon im § 45 die Rede. Hesehus¹⁾ nimmt diese Regel als richtig an und bringt sie in Verbindung mit Beobachtungen von Georgiewski, denen zufolge sich beim Kontakt chemisch gleichartiger Körper der dichtere (somit größere Dielektrizitätskonstante besitzende) positiv laden würde; die Spannungsreihe der festen Dielektrika würde übrigens nach Hesehus' Ansicht mit der Reihe der Härtegrade übereinstimmen. Er sucht diese Regeln auch durch eine auf die Elektronentheorie gestützte Erklärungsweise zu stützen, welche jedoch viel Hypothetisches enthält.

An Perrins elektromotische Untersuchungen erinnern die Resultate einer Arbeit von Knoblauch²⁾, die den großen Einfluß saurer oder alkalischer Reaktion der in Berührung kommenden festen Körper dargetan haben. Dieser Verfasser streute verschiedene Substanzen (75 Stoffe) in Pulverform auf feste Platten (Platin, Glas, Schwefel, Paraffin) und untersuchte die nach Abklopfen des Pulvers auf der Platte verbleibende Ladung. Demgemäß laden sich alkalisch reagierende Stoffe (wie Glas) mit Vorliebe positiv, sauer reagierende Stoffe (wie Schwefel) negativ, neutrale Stoffe (Platin, Paraffin) werden positiv durch Kontakt mit organischen Säuren, negativ durch basische Farbstoffe, welche letztere überhaupt hervorragend befähigt sind, negative Ladungen zu erzeugen. Knoblauch erinnert behufs Erklärung dieser Erscheinungen an die von vielen Beobachtern nachgewiesene Existenz einer Wasserhaut auf der Oberfläche der festen Körper und versucht den Mechanismus der Elektrisierung

¹⁾ N. Hesehus, Journ. russ. phys. Ges. 33. 1, 48, 77. 1901; 34. 1, 15, 25. 1902; 35. 478, 482, 575. 1903; 37. 29. 1905; 42. 367. 1910.

²⁾ O. Knoblauch, Ztschr. f. phys. Chem. 39. 225. 1902.

auf die Verschiedenheit der Diffusion der H und OH-Ionen zurückzuführen, welche bei Berührung zweier Körper (resp. ihrer Wasserhäute) ins Spiel tritt.

Dagegen beruft sich Freundlich¹⁾ auf die Analogie mit Adsorptionsvorgängen und mit Perrins Resultaten. Nach Perrin würde z. B. eine saure Lösung negativ werden gegenüber einer neutralen Wand; ebenso wird hier ein mit saurer Wasserhaut bedeckter Körper negativ gegen einen neutralen Körper; letzterer wird positiv durch Kontakt mit Säuren.

Interessante Parallelvergleiche mit Perrins, Riéty's, Elissaff's und Ridsdale Ellis' Versuchen über den Einfluß von Säure- oder Alkali-Zusatz auf die Größe der Doppelschicht-Potentiale geben auch Christiansens oben erwähnte Versuche über Elektrisierung von Isolatoren durch Berührung mit Flüssigkeiten. Dieselben zeigten, daß Paraffin, Wachs, Ceresin, Pech, Harz, Schellack, Sperma, Kampfer nach Berührung mit reinem Wasser (ebenso auch mit Quecksilber) negative Ladung besitzen; ferner, daß die Ladung bei Säurezusatz abnimmt²⁾, in ca. 0.001 norm. Lösungen von HCl, HNO₃ verschwindet, für größere Konzentrationen positiv wird, bei ca. 0.01 Normalität ein positives Maximum erreicht und dann bei noch stärkerer Konzentration wieder abnimmt. Verschiedene Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH) erwiesen sich dabei ganz gleichwertig, wenn sie in Konzentration von gleicher Leitfähigkeit angewandt wurden. Salze verminderten ebenfalls die negative Ladung, aber viel schwächer als Säuren; Lösungen von Zucker oder Glycerin verhielten sich nur wenig verschieden von reinem Wasser. Basen lassen sich nicht in analoger Weise untersuchen, da sie die Körper benetzen. Aus alledem scheint hervorzugehen, daß es sich um Wirkungen der H-Ionen handelt, welche sich hier in ganz ähnlicher Weise äußern wie in den elektromotischen Erscheinungen.

Christiansen führte auch eine Versuchsreihe aus³⁾, in welcher Wasser (mit verschiedenen Zusätzen), durch einen Luftstrom zerstäubt, in ein Rohr aus Glas, Elfenbein, Platin gespritzt wurde; dabei wurde die Elektrizitätsentwicklung an der Innenfläche jenes

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 1909. p. 264.

²⁾ In einigen Fällen wurde bei ca. 10⁻⁵ Normalität ein negatives Maximum konstatiert.

³⁾ C. Christiansen, Overs. Dansk. Vid. Selsk. Forh. 1911. p. 209.

Rohres, wo die Tröpfchen sich sammeln, gemessen und es stellten sich von den früheren etwas abweichende Resultate heraus. Doch ist es nicht leicht, diese Versuche zu deuten, da hierin wohl sicher infolge des Zerspritzens der Tröpfchen außer der Doppelschicht Flüssigkeit—Wand auch die Doppelschicht Flüssigkeit—Luft eine Rolle spielt. Diese Versuche gehören somit überhaupt in das Kapitel der kapillarelektischen Erscheinungen und reihen sich hier unmittelbar den Versuchen über Wasserfallelektrizität u. dergl. an.

Das gemeinsame Band aller dieser verschiedenartigen Erscheinungen [Elektrosmose, Kontakt- und Reibungselektrisierung, kapillarelektische Phänomene] ist jedenfalls das Bestehen der Doppelschichten an den Grenzflächen sich berührender Medien, sowie die Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für dieselben. Unter ihnen allen zeichnen sich doch noch die elektrosmotischen Erscheinungen durch den am wenigsten komplizierten und am ehesten theoretisch zugänglichen Mechanismus aus, und es ist wohl von hier aus Aufklärung für die anderen Gebiete zu erhoffen. Wie aus unserer Übersicht hervorgeht, fehlt es aber noch sehr an systematischem, genau definiertem Versuchsmaterial.
