

Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper.

Von
W. Nernst.

I. Theorie der Diffusion.

I. Einleitung.

Das Elementargesetz der Hydrodiffusion, wonach die treibenden Kräfte, welche den in Lösung befindlichen Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hinführen, dem Konzentrationsgefälle proportional sind, ist zuerst wohl von Berthollet¹⁾ ausgesprochen, dann aber später von Herrn Fick²⁾ unabhängig von neuem aufgestellt und einer eingehenden theoretischen wie experimentellen Prüfung unterzogen worden. Nach Herrn Fick ist die Salzmenge S , welche in der Zeit z durch den Querschnitt q des Diffusionscylinders hindurchwandert, wenn an der Stelle x im ganzen Querschnitt die Konzentration c , an der Stelle $x + dx$ dieselbe $c + dc$ beträgt:

$$(1) \quad S = -k' q z \frac{dc}{dx}.$$

k' bedeutet den jedem Stoffe in einem bestimmten Lösungsmittel eigentümlichen Diffusionskoeffizienten. Der Fickschen Untersuchung sind eine Anzahl anderer gefolgt, welche teils die mathematische Seite des Problems behandelten, teils durch experimentelle Inangriffnahme uns ein wertvolles Zahlenmaterial lieferten. Letztere Arbeiten führten übereinstimmend zu dem Resultate, dass im Allgemeinen das obige Grundgesetz nur näherungsweise Gültigkeit beanspruchen könne.

Das Elementargesetz von Herrn Fick ist rein formaler Natur und sagt nichts über die Natur der bei der Hydrodiffusion in Wirksamkeit tretenden Kräfte aus, über welche bisher kaum mehr als vage Vermutungen aufgestellt sind.

Nachdem nun kürzlich Herr van't Hoff³⁾ uns in den Besitz unge-

¹⁾ Berthollet, Essai de statique chimique, Paris 1803. 1. Teil, 4. Kap., vgl. auch Wroblewski, Wied. Ann. 13, 606. 1881.

²⁾ A. Fick, Pogg. Ann. 94, 59. 1855.

³⁾ van't Hoff, diese Zeitschr. 1, 481. 1887.

mein weitgehender Vorstellungen über die Natur der Lösungen gesetzt und die grosse Analogie aufgedeckt hat, welche zwischen der in verdünnter Lösung und der im Gaszustande dissipierten Materie, dem Drucke, unter welchem die Gasmolekeln, und dem sogenannten „osmotischen Drucke“, unter welchem die Molekeln eines gelösten Stoffes sich befinden, besteht, gelangen wir auf Grund dieser Anschauungen unmittelbar zu Kräften, welche die bei der Diffusion auftretenden zu erklären geeignet scheinen. Hiernach hätten wir in der Hydrodiffusion eine ähnliche Bewegungserscheinung zu sehen, wie sie sich in einem von demselben Gase aber mit verschiedener Dichtigkeit erfülltem Raume abspielt: die Gasmolekeln werden so lange von Orten höheren zu solchen niederen Drucks getrieben, bis letzterer im ganzen Raume derselbe geworden ist. Gleichzeitig springt ein auffallender Unterschied zwischen beiden Phänomenen in die Augen; während in einem Gasraum der Druck nahezu momentan sich ausgleicht, gehen die Diffusionserscheinungen mit äusserster Langsamkeit vor sich, und es können viele Tage vergehen, bis in einem Diffusionscylinder die gleiche Konzentration sich hergestellt hat. Da somit durch dieselben Kräfte den im Gaszustande und den in Lösung befindlichen Molekeln ganz verschiedene Geschwindigkeiten erteilt werden, so müssen wir annehmen, dass der Bewegung der letzteren sich bedeutende Reibungswiderstände entgegen stellen, welche bei den ersteren nahezu fortfallen.

Im Folgenden soll nun auf Grund dieser Vorstellungen der Versuch zu einer Theorie der Diffusionserscheinungen gemacht werden, und zwar soll dieselbe zunächst für die Diffusion der Nichtelektrolyte, bei denen die Verhältnisse einfacher liegen, sodann für die der Elektrolyte entwickelt werden, bei denen sich die Ergebnisse der Rechnung in weitgehender Weise an der Erfahrung prüfen liessen. Hier mussten zur Erklärung einige Vorstellungen und Gesetzmässigkeiten, zu denen man bei der Untersuchung der Elektrolyse gelangt ist, hinzugezogen werden; es sei schon hier bemerkt, dass Beziehungen zwischen der elektrischen Leitungsfähigkeit, speziell der Wanderung der Ionen, und den Diffusionserscheinungen schon mehrfach, zuerst wohl von Herrn G. Wiedemann¹⁾, vermutet worden sind. Später haben u. A. Herr Long²⁾ und Herr Lenz³⁾ aus ihren Versuchen auf solch einen Zusammenhang geschlossen, ohne jedoch zu überzeugenden Gesetzmässigkeiten zu gelangen.

¹⁾ G. Wiedemann, Pogg. Ann. 104, 170. 1850. Elektrizität 2, 953.

²⁾ Long, Wied. Ann. 9, 622. 1880.

³⁾ Lenz, Mém. Petersb. [7] 30, 1882.

2. Diffusion der Nichtelektrolyte.

Wir betrachten der Einfachheit willen einen Diffusionscylinder von konstantem Querschnitt und nehmen an, dass die Konzentration in jedem Querschnitt die gleiche sei. Wenn an der Stelle x der osmotische Druck p vorhanden ist, so wirkt auf die in der Flächenschicht $q dx$ in Lösung befindliche Substanz der Druck $-q dp$. Wenn c die Konzentration, d. h. die im ccm enthaltene Anzahl g-Molekeln der betreffenden Substanz bedeutet, so ist die Kraft, welche an der Stelle x auf jede g-Molekel wirkt $-\frac{q dp}{q dx c} = -\frac{1}{c} \frac{dp}{dx}$. Bezeichnen wir mit K die Kraft, welche auf eine in Lösung befindliche g-Molekel wirken muss, damit dieselbe sich mit der Geschwindigkeit $1 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$ bewege, so ist

$$S = -\frac{qz dp}{K dx}$$

die Substanzmenge in g-Molekeln, welche durch den Querschnitt q in der Zeit z hindurchwandert, wenn zwei um 1 cm abstehende Schichten die Konzentrationsverschiedenheit 1 aufweisen.

In den Fällen, wo der aufgelöste Stoff mit zunehmender Konzentration sich nicht polymerisiert, ist der osmotische Druck der Konzentration proportional, d. h.

$$p = p_0 c,$$

wo p_0 den Druck in einer Lösung von der Konzentration 1 bedeutet, und wir erhalten

$$(2) \quad S = -\frac{qz p_0 dc}{K dx}.$$

Da nun K bei so weit verdünnten Lösungen, dass die Reibung der wandernden Substanzmolekel an den Molekeln des Lösungsmittels gross ist gegen diejenige, welche sie an den Molekeln der gleichen Gattung erfährt, von der Konzentration unabhängig wird, so liefert uns der Ausdruck (2) unmittelbar das von Herrn Fick aufgestellte Elementargesetz der Diffusion; dasselbe beansprucht hiernach für verdünnte Lösungen strenge Gültigkeit; bei grösseren Konzentrationen hingegen können aus folgenden beiden Gründen Abweichungen entstehen, indem erstens die Kraft K mit der Konzentration sich ändert, zweitens die Proportionalität zwischen p und c aufhören kann. Aus (1) und (2) ergibt sich

$$k' = \frac{p_0}{K} [\text{cm}^2 \text{Sek.}^{-1}].$$

Bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten hat man als Einheiten cm und Tag zu Grunde gelegt; wird derselbe wie üblich mit k bezeichnet, so erhält man

$$\zeta = \frac{p_0}{K} 8.64 \times 10^4.$$

p_0 , d. h. der Druck in einem Raume, welcher 2 g *H* oder 32 g *O* im cc enthält, (wenn bis zu solchen Dichtigkeiten das Mariottesche Gesetz noch gültig wäre) ergibt sich nach den Zahlen Regnaults¹⁾ bei 0° zu 22380 und 22320 Atmosphären; da diese beiden Gase vom Mariotteschen Gesetz in entgegengesetzter Richtung abweichen, so scheint es nicht unpassend, diese Zahlen zum Mittel zu vereinen. Es wird somit

$$p_0 = 22350 \times 1.033 (1 + 0.0367 t) = 23080 (1 + 0.0367 t) \frac{\text{kg-Gew.}}{\text{cm}^2}.$$

Die Kraft *K* ergibt sich daher zu

$$K = \frac{1}{\zeta} 1.99 \times 10^9 (1 + 0.0367 t) \text{ kg Gew.}$$

Aus den von Herrn Scheffer²⁾ mitgeteilten Messungen der Diffusionskonstanten einiger Nichtelektrolyte berechne ich für *K* folgende Kräfte:

Tab. 1.

	<i>t</i>	ζ	$K \times 10^9$ kg-Gew.
Harnstoff	7.5°	0.81	2.5
Chloralhydrat	9	0.55	3.8
Mannit	10	0.38	5.5

Aus den Zahlenwerten von ζ , welche Herr Stefan³⁾ auf Grund der Messungen Grahams berechnet hat, ergibt sich:

Tab. 2.

	<i>t</i>	ζ	$K \times 10^9$
Caramel	10°	0.047	44
Albumin	13	0.063	33
Rohrzucker	9	0.312	6.7
Gerbsäure	10	0.101	20
Arabisch. Gummi	10	0.130	16

Ob diese, wie man sieht, ganz enormen Reibungswiderstände, welche eine *g*-Molekel bei ihrer Fortbewegung in ihrem Lösungsmittel erfährt, mit dem Gewichte, der Konstitution und Konfiguration der Molekeln in einem nähern Zusammenhange stehen, kann zur Zeit wegen der zu geringen Anzahl der bisherigen Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit für Nichtleiter nicht entschieden werden. Aus obigen Zahlen geht im Grossen und Ganzen hervor, dass die Reibungswiderstände mit zunehmendem Molekulargewicht ebenfalls, aber langsamer als dieses, zunehmen.

¹⁾ Ostwald, Allg. Chemie 1, 131. 1885.

²⁾ J. D. Scheffer, diese Zeitschr. 2, 401. 1888.

³⁾ Stefan, Wiener Sitzungsber. 79, 161. 1879.

3. Diffusion von Elektrolyten.

Wir legen den folgenden Entwicklungen die Vorstellungen zu Grunde, welche wir durch die Arbeiten vornehmlich der Herrn Hittorf und Kohlrausch über die Mechanik der elektrolytischen Leitung und denjenigen der Herrn Clausius, Ostwald und Arrhenius über die Konstitution der Elektrolyte gewonnen haben. Herr Kohlrausch hat bekanntlich vor etwa 10 Jahren¹⁾, unter der Annahme, dass die gesamte Menge des in Lösung befindlichen Salzes an der Leitung sich beteilige, die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen unter dem Einflusse einer bestimmten von der elektrostatischen Ladung des galvanischen Stromes herrührenden Kraft und andererseits die Kraft, welche auf ein Ion wirkend demselben eine bestimmte Geschwindigkeit erteilt, im absoluten Maasse berechnet. Diese Kräfte ergaben sich als ungeheuer gross; so berechnete Herr Kohlrausch z. B., dass auf ein g-Äquivalent (35.5) Chlor ein Zug von 1.8×10^9 kg (bei 18°) ausgeübt werden muss, um dasselbe in verdünnter Lösung mit der Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$ zu bewegen. Die Zahl ist nicht sehr viel verschieden von derjenigen, welche wir oben z. B. für eine Harnstoff-Molekel gefunden haben, woraus sich also das nicht unwahrscheinliche Resultat ergibt, dass der Reibungswiderstand eines *Cl*-Ions (auf gleiche Temperatur umgerechnet) etwa das 0.85 fache von demjenigen einer *CO(NH₂)₂*-Molekel beträgt. In beiden Fällen müssen wir annehmen, dass die dem in Lösung befindlichen Körper unter dem Einflusse einer bestimmten Kraft erteilte kinetische Energie ausserordentlich klein gegen die auf Überwindung des Reibungswiderstandes verwendete ist; da die letztere in der Elektrolyse, wie aus der Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes auch für Elektrolyte folgt, sich völlig in Wärme umsetzt, so haben wir das gleiche auch für die Nichtelektrolyte anzunehmen; und wie dort das von Herrn Kohlrausch gewonnene Resultat uns zeigt, dass das an metallischen Leitern vielfach geprüfte Prinzip von der sogenannten absoluten „Trägheit der Elektrizität“ auch für Elektrolyte ausserordentlich nahe erfüllt ist, so illustriert hier die Grösse des Reibungswiderstandes die bekannte Thatsache, dass in der Diffusion der Gleichgewichtszustand sich aperiodisch herstellt und nicht etwa in Longitudinalschwingungen, wie es in dem analogen Falle bei Gasen stattfindet, wenn durch irgend eine Ursache Dichtigkeitsänderungen erzeugt werden.

Die Rechnungen von Herrn Kohlrausch setzen, wie erwähnt, voraus, dass das in Lösung befindliche Salz sich vollständig an der Leitung be-

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 160. 1879.

teilt; nach der kürzlich von Herrn Arrhenius¹⁾ aufgestellten Hypothese der elektrolytischen Dissoziation nehmen nur die in ihre Ionen dissoziierten Molekeln an der Elektrolyse Teil, während die nicht dissoziierten sich inaktiv verhalten; da letztere bei zunehmender Verdünnung immer zahlreicher aktiv werden, d. h. sich in ihre Ionen dissoziieren, so erlangt das von Herrn Kohlrausch aufgestellte Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, wie schon Arrhenius (l. c.) zeigte, sowie die Berechnung der absoluten Geschwindigkeiten erst für sehr grosse Verdünnung ihre strenge Gültigkeit.

Ich beschränke mich hier auf die Betrachtung der Diffusion einbasischer Säuren und deren Salze, weil es scheint, dass wir nur hier über die Fragen, welches die Ionen sind und wie weit die Molekeln des gelösten Stoffes bei einer bestimmten Konzentration aktiv sind, genügend orientiert seien, um unser Problem mit einiger Sicherheit in Angriff nehmen zu können. Ausserdem fällt es nicht schwer, die unten angedeuteten Prinzipien auch auf den etwas komplizierteren Fall auszudehnen, wo eine Molekel in mehr als zwei Ionen zerfällt. Sodann setze ich zunächst nur solche Lösungen voraus, bei denen die Dissoziation vollständig ist, d. h. ich berechne den Grenzwert, welchem sich die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung nähert.

Herr Kohlrausch hat für die Kraft J , durch deren Einwirkung 1 g-Ion (womit wir in Analogie mit g-Molekel 1 g H , 35 g Cl etc. bezeichnen wollen) mit der Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$ in sehr verdünnter Lösung vorwärts bewegt wird, den Ausdruck gefunden:

$$(3) \quad J = \frac{1}{u \cdot 1.063 \times 10^{-5} \cdot 0.1037} \times \frac{1}{981000 \times 1.037 \times 10^{-4}} \\ = \frac{1}{u} 0.8917 \times 10^{+4} \text{ kg Gew.};$$

darin bedeutet 1.037×10^{-4} die Menge Wasserstoff, mit welcher die Elektrizitätsmenge 1 (cgs) wandert, 981000 den Faktor, welcher die absolute Krafteinheit auf kg Gew. reduziert, $u \cdot 1.063 \times 10^{-5} \times 0.1037$ das absolute molekulare Leitungsvermögen des Ions.

Für das Anion ist $u = n\lambda$, für das Kation $= (1 - n)\lambda$, wo n die Hittorfsche Überführungszahl und λ den Grenzwert des spezifischen molekularen Leitungsvermögens bei zunehmender Verdünnung bedeutet.

¹⁾ S. Arrhenius, Mag.-Circular der B. A. C. f. E. 23, (1887). Diese Zeitschrift 1, 631, 1887; vgl. auch Planck, Wied. Ann. 32, 499, 1887.

Jedes der beiden Ionen steht, da sie stets in gleicher Anzahl vorhanden sind, unter dem gleichen osmotischen Druck p und erfährt daher jedes die gleiche Kraft, wodurch es von Orten höherer zu solchen niedriger Konzentration hingetrieben wird, $-\frac{1}{c} \frac{dp}{dx}$ (s. o. S. 615). Die Menge S'_α und S'_z vom Anion und Kation, welche unter dem Einfluss dieser Kraft allein in der Zeit z durch den Querschnitt q des Diffusionscylinders wandern würde, wäre demnach, ganz analog wie oben:

$$(4) \quad S'_\alpha = -\frac{qz dp}{J_\alpha dx} = -\frac{qz p_0 dc}{J_\alpha dx}; \quad S'_z = -\frac{qz dp}{J_z dx} = -\frac{qz p_0 dc}{J_z dx}.$$

S'_α , S'_z und c liegt also das g-Ion als Einheit zu Grunde; p_0 ist der osmotische Druck in einem Raume, welcher ein g-Ion (z. B. 1 g H) im ccm enthält. Dass 1 g H als Ion denselben Druck ausübt wie 2 g H als Gas, rührt eben daher, dass, wenn wir die Wasserstoffmolekel im gasförmigen Zustande mit H_2 bezeichnen, wir dem Wasserstoff-Ion die Grösse H_1 zuschreiben müssen; das Avogadro'sche Gesetz lehrt dann unmittelbar, dass, wenn wir uns den gleichen Raum einmal mit H_1 , dann mit der gleichen Gewichtsmenge von H_2 erfüllt denken, der Druck im ersten Falle doppelt so gross ist wie im zweiten, indem die Anzahl der im freien Bewegungszustande befindlichen Teilchen dort doppelt so gross ist wie hier.

J_α und J_z , die von Herrn Kohlrausch berechneten Kräfte, durch deren Wirkung einem g-Anion resp. Kation die konstante Geschwindigkeit $1 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$ erteilt wird, haben somit bei der Diffusion der Elektrolyte dieselbe Bedeutung, welche wir oben (S. 615) den Kräften K zugeschrieben haben; da dieselben für die verschiedenen Ionen verschieden sind, so ergibt sich in Gleichung (4) S'_α verschieden von S'_z , d. h. also, wenn an der Stelle x zur Zeit z die Ionen in gleicher Anzahl in der Raumeinheit vorhanden sind, müsste dies aufhören, wenn x oder z sich geändert haben, und die vom osmotischen Druck herrührenden die einzigen wirksamen Kräfte wären.

Nun verlangt aber das Grundgesetz der Elektrostatik, dass im Innern eines Leiters freie Elektrizität nicht bestehen kann; auf Elektrolyte angewendet sagt dasselbe aus, dass die Ionen im Innern der Lösung stets in äquivalentem Verhältnis vorhanden sein müssen.¹⁾ Eine Diffusion, welche dies Verhältnis ändern würde, ist unmöglich, und es müssen daher zu den Kräften, welche von der Änderung des osmotischen Druckes im Diffusionscylinder herrühren, noch solche hinzutreten, welche das langsamer

¹⁾ Ostwald, diese Zeitschrift 2, 271. 1888.

wandernde Jon beschleunigen, das schneller wandernde verzögern, so dass die Geschwindigkeit der beiden Jonen gleich wird. Man sieht gleichzeitig, dass diese Kräfte, deren Existenz sich aus dem elektrostatischen Grundgesetz hat deduzieren lassen, elektrostatischer Natur sein müssen; sie verdanken ihre Entstehung den elektrischen Ladungen, welche wir hiernach bei der Diffusion aller Elektrolyte, deren Jonen nicht gleich schnell wandern, auf der Oberfläche der diffundierenden Flüssigkeit befindlich und nach dem Coulombschen Gesetze wirkend annehmen müssen.

Die Grösse dieser zwischen verschieden konzentrierten Lösungen von Salzen oder Säuren auftretenden Potentialdifferenz sowie die Art und Weise, wie sie die Diffusion beeinflusst, ergibt sich leicht aus folgender Betrachtung:

Denken wir uns zwei verschieden konzentrierte Lösungen, z. B. von Chlorwasserstoff, aneinander gebracht; da die auf H und Cl wirkende Kraft, weil beide in beiden Lösungen in äquivalenter Menge vorhanden und unter dem gleichen osmotischen Druck befindlich sind, die gleiche, die Geschwindigkeit aber, wie Hittorf und Kohlrausch gezeigt haben, welche H unter dem Einflusse derselben Kraft erfährt, etwa das sechsfache von derjenigen des Cl beträgt, so werden im ersten Augenblicke des Kontakts der beiden Lösungen etwa 6mal so viel H - als Cl -Jonen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung übergehen; die konzentrierte Lösung hat somit nach Ablauf dieser Zeit einen Überschuss an Cl -, die verdünntere an H -Jonen, und da die beiden Arten von Jonen mit gleich grosser aber entgegengesetzter Elektrizität geladen sind, so folgt unmittelbar, dass in der verdünnteren Lösung eine dem Überschuss entsprechende Anzahl von H -Jonen, in der konzentrierteren die gleiche Anzahl von Cl -Jonen an die Oberfläche gehen muss. Die verdünntere HCl -Lösung ladet sich somit positiv, die konzentriertere negativ elektrisch.

Diese elektrostatische Ladung verändert aber, wie man sofort sieht, das Verhältnis, in welchem die Jonen im nächsten Augenblick diffundieren; sie befördert, indem sie nach dem Coulombschen Gesetze eine Kraftkomponente liefert, welche das H -Jon von Orten niederer zu solchen höherer, das Cl -Jon von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hinführt, die Diffusion der Cl -Jonen, und verlangsamt die der H -Jonen. Der stationäre Zustand wird offenbar der sein, in welchem den beiden Arten von Jonen unter dem Einfluss der auf sie wirkenden Kräfte, welche also teils vom Gefälle des osmotischen Drucks, teils von den elektrostatischen Ladungen herrühren, die gleiche Geschwindigkeit erteilt wird; nennen wir, wie Herr Kohlrausch, u und v die Geschwindigkeiten, welche dem Ka-

tion und Anion durch die gleichen Kräfte erteilt werden und welche somit den Grössen J_x und J_a umgekehrt proportional sind, und bezeichnen wir mit P das Potential der elektrostatischen Ladung im Punkte x , so ergibt sich als Bedingung dafür, dass die Ionen von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration mit gleicher Geschwindigkeit wandern:

$$(5) \quad u \left(\frac{1}{c} \frac{dp}{dx} - \frac{dP}{dx} \right) = v \left(\frac{1}{c} \frac{dp}{dx} + \frac{dP}{dx} \right).$$

Hieraus folgt:

$$(6) \quad \frac{dP}{dx} = \frac{1}{c} \frac{u - v}{u + v} \frac{dp}{dx}.$$

Die Menge von jedem Ion, welche unter dem Einflusse dieser Kraft allein in der Zeit z durch den Querschnitt q des Diffusionscylinders getrieben werden würde, beträgt somit

$$(7) \quad S_a'' = - \frac{qz u - v}{J_a u + v} \frac{dp}{dx}; \quad S_x'' = - \frac{qz v - u}{J_x u + v} \frac{dp}{dx}.$$

Um bei obigem Beispiel zu bleiben, so lehren diese Gleichungen, dass durch die elektrostatische Ladung bei der Diffusion von HCl H von Orten niederer zu solchen höherer, Cl von Orten höherer zu solchen niederer getrieben wird.

Die Mengen, welche thatsächlich diffundieren, ergeben sich durch Superposition zu

$$S_a = S_a' + S_a''; \quad S_x = S_x' + S_x''.$$

Aus (4) und (7) finden wir also

$$(8) \quad S_a = - \frac{qz}{J_a} \frac{2u}{u+v} \frac{dp}{dx} = - \frac{qz p_0}{J_a} \frac{2u}{u+v} \frac{dc}{dx};$$

$$S_x = - \frac{qz}{J_x} \frac{2v}{u+v} \frac{dp}{dx} = - \frac{qz p_0}{J_x} \frac{2v}{u+v} \frac{dc}{dx}.$$

Indem wir aus der Gleichung (3) J_a und J_x durch seinen Wert ersetzen, wird

$$(9) \quad S_a = S_x = - 1.121 \times 10^{-4} qz p_0 \frac{2uv}{u+v} \frac{dc}{dx}$$

d. h. es diffundieren beide Ionen gleich schnell, wie wir es als notwendige Voraussetzung oben eingeführt haben. Obiger Ausdruck liefert uns gleichzeitig die Menge Salz in g -Molekeln, welche in der Zeit z durch den Querschnitt q des Diffusionscylinders wandert, und lehrt uns somit, dass für verdünnte Salzlösungen das von Herrn Fick aufgestellte Elementargesetz ebenfalls strenge Gültigkeit besitzt.

Die Salzmenge, welche beim Konzentrationsgefälle 1 an einem Tage

durch den Querschnitt eines qcm hindurchgetrieben wird, und welche mit der als Diffusionskoeffizient k bezeichneten Grösse identisch ist, wird somit

$$(10) \quad k = 1.121 \times 10^{-4} \cdot 8.64 \cdot 10^4 p_0 \frac{2uv}{u+v} = \frac{uv}{u+v} \cdot 0.04768 \times 10^7 \quad [\text{cm}^2 \text{Tag}^{-1}]$$

p_0 bezieht sich nicht, wie oben (S. 615) auf 0° , sondern ist mittelst des Temperaturkoeffizienten 0.00367 auf 18° umgerechnet.

Die Gleichung (10) gestattet uns somit, aus der Kenntnis der Gasgesetze (Mariottesches und Gay-Lussacsches Gesetz), der Dichte und des Druckes eines Gases bei einer bestimmten Temperatur und Volumen, der von Herrn Kohlrausch berechneten Geschwindigkeit der Ionen, des elektrochemischen Äquivalents derselben und der absoluten Widerstandseinheit¹⁾ die Diffusionskonstante sämtlicher einbasischer Salze und Säuren im absoluten Maasse zu berechnen. Bevor wir aber dazu übergehen können, obige Formel an der Erfahrung zu prüfen, müssen wir den Temperatureinfluss auf die Diffusion ins Auge fassen, um die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen der einzelnen Beobachter miteinander vergleichbar zu machen.

4. Über den Temperaturkoeffizienten der Diffusion.

Nach der Theorie von Arrhenius muss sich der Einfluss der Temperatur auf das elektrische Leitungsvermögen eines Elektrolyts in zweierlei Weise äussern, indem durch dieselbe einerseits der Dissociationszustand, andererseits der Reibungswiderstand der Ionen bei ihrer Fortbewegung im Lösungsmittel geändert wird. Bezeichnen wir mit u_0 und v_0 die Ionengeschwindigkeiten bei 0° , mit α_u und α_v deren Temperaturkoeffizienten, mit a die Aktivitätszahl²⁾ bei 0° (d. h. den Bruch, welcher das Verhältnis der dissoziierten zur Anzahl der insgesamt in Lösung vorhandenen Molekeln angiebt) mit α_a deren Temperaturkoeffizienten, so beträgt das Leitungsvermögen bei der wenig vom Ausgangspunkt der Zählung entfernten Temperatur t :

$$\lambda_t = (u_0(1 + \alpha_u t) + v_0(1 + \alpha_v t)) a(1 + \alpha_a t).$$

Herr Kohlrausch³⁾ hat nun die Temperaturkoeffizienten einer An-

¹⁾ Wenn man die Richtigkeit der Prinzipien, auf Grund deren ich obige Rechnung geführt habe, zugiebt, so würden also Messungen der Diffusion und des elektrischen Leitungsvermögens eine Ohmbestimmung ergeben, und scheint es nicht uninteressant, dass man hier auf einem ganz neuen Wege zu dieser Konstante gelangt.

²⁾ Arrhenius, l. c. 633.

³⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 223. 1885.

zahl Lösungen bestimmt und zwar bei der Konzentration $c = 10^{-5}$, bei der α etwa 0.90—0.95 beträgt. Da nun bei so grossem Werte des Aktivitätskoeffizienten die Zunahme des Leitungsvermögens, welche durch fortschreitende Dissociation hervorgebracht wird, nicht mehr wie 10% bis 5% betragen kann, die thatsächlich beobachtete Änderung pro Grad bei den Salzen aber 2.2%—2.4% ausmacht, so folgt daraus, dass α_a klein gegen α_u und α_v ist. Dies wird auch durch den Umstand wahrscheinlich gemacht, dass der Temperaturkoeffizient so sehr verdünnter Lösungen sich weder mit der Temperatur noch mit der Konzentration bedeutend ändert; beides könnte nicht der Fall sein, wenn α_a einen beträchtlichen Wert hätte.

Übrigens stellt das Glied $(1 + \alpha_a t)$ den Temperatureinfluss auf den Dissoziationsgrad nur in erster Annäherung dar; die Form, welche dasselbe bei strenger Gültigkeit der Dissoziationsgesetze auch für die elektrolytische Dissoziation haben müsste, hat Herr Ostwald¹⁾ kürzlich berechnet. Das Zeichen von α_a giebt uns hiernach an, ob der Zerfall der Molekeln in ihre Ionen unter Wärmebindung oder Wärmeabgabe erfolgt; aus der von Herrn Kohlrausch gefundenen Regel²⁾, dass der Temperaturkoeffizient von äusserster Verdünnung an bei allen Elektrolyten zunächst abnimmt, würde folgen, dass die Verbindung zweier Ionen zu einer Molekel eine endothermische ist, vorausgesetzt, dass, wie aus mehreren Gründen wahrscheinlich, bei diesen Verdünnungen α_u und α_v von der Konzentration unabhängig sind.

Indem wir also die Änderung von α mit der Temperatur als sehr klein annehmen, wird

$$(11) \quad u(1 + \alpha_u t') + v(1 + \alpha_v t') = (u + v)(1 + \alpha t'),$$

worin α den von Herrn Kohlrausch gemessenen Temperaturkoeffizienten bedeutet, wenn wir die Temperatur von 18° an zählen. Um aber, wie zur Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Diffusion notwendig ist, α_u und α_v einzeln zu ermitteln, bedarf man der Kenntnis des Temperatureinflusses der Hittorfschen Überführungszahl n für irgend ein sehr verdünntes Salz, worauf sich dann auf Grund des Gesetzes von Herrn Kohlrausch α_u und α_v für alle Ionen berechnen lässt. Da nun eine solche Beobachtung meines Wissens nicht vorliegt, so habe ich dieselbe für sehr verdünnte Silbernitratlösung ausgeführt, weil dieses Salz aus mehreren Gründen zu exakten Bestimmungen der Überführungszahl geeignet schien; wenn ich nun den bisher gemachten Messungen auch noch nicht eine

¹⁾ W. Ostwald, diese Zeitschr. 2, 36. 1888.

²⁾ l. c. 194 (1885).

solche Genauigkeit zuschreibe, um das Einzelne derselben jetzt schon mitteilen zu können, so haben sie doch so viel gelehrt, das bei $AgNO_3$ n sehr wenig mit der Temperatur variiert und dass wir daher für die hier befolgten Zwecke genau genug bei diesen Ionen $\alpha_u = \alpha_v = \alpha$ setzen können.

Wenn man auf Grund dieses Ergebnisses in leicht ersichtlicher Weise die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeiten der übrigen Ionen berechnet, so ergibt sich derselbe für

$K, Na, Li, NH_4, Cl, J, NO_3, C_2H_3O_2$ sehr nahe gleich, im Mittel 0.022;

$$\text{für } \begin{array}{ll} OH & 0.018 \\ H & 0.015. \end{array}$$

Diese Zahlen gelten für 18° . Ausser den Wanderungsgeschwindigkeiten enthält die Gleichung (10) noch p_0 als ein von der Temperatur abhängiges Glied; dieser Koeffizient beträgt 0.00367 für 0° , somit 0.0034 bei 18° . Der Temperaturkoeffizient der Diffusionskonstanten erhält somit die Form, wobei t' von 18° an zu zählen ist:

$$\frac{(1 + \alpha_v t')(1 + \alpha_u t')}{(1 + \alpha t')} (1 + 0.0034 t').$$

Man überzeugt sich leicht, dass man mit ausreichender Genauigkeit für die Salze

$$(12) \quad k_t = k_{18} (1 + 0.026 (t - 18))$$

und für die Säuren und Basen

$$(13) \quad k_t = k_{18} (1 + 0.024 (t - 18))$$

setzen kann.

Über die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur hat Herr P. de Heen ¹⁾ eine Experimental-Untersuchung veröffentlicht, nach welcher diese Änderung sich von der Natur des Salzes unabhängig erwies und zwischen 0° und 60° gut durch einen linearen Koeffizienten darstellen liess. So ergab sich, wenn τ die Grade Celsius von 60° abwärts gezählt bedeuten:

für KNO_3 $k_\tau = 2.65 (1 - 0.0127 \tau)$; somit $k_t = 1.24 (1 + 0.027 (t - 18))$

„ $NaCl$ $k_\tau = 2.35 (1 - 0.0121 \tau)$; „ $k_t = 1.16 (1 + 0.025 (t - 18))$

Schumeister schätzte aus seinen Versuchen ²⁾ den Temperatureinfluss

für	KCl	zu	0.02
„	$NaCl$	„	0.027
„	KJ	„	0.03
			0.026
	Mittel		

¹⁾ de Heen, Belg. Acad. Bull. [3] 8, 219. Jahresber. f. Chemie 1884, S. 145.

²⁾ Schumeister, Wien. Ber. 1879, 79, II. S. 623.

Es findet somit eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen dem theoretisch berechneten und experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten der Diffusion statt. Es wäre noch zu erwähnen, dass Herr Long¹⁾ die Diffusionsgeschwindigkeit einer Kochsalzlösung, allerdings nach einer Methode, welche nicht einwurfsfrei erscheint, bei 25° etwa 1 $\frac{1}{2}$ mal so gross als bei 10° angiebt, woraus sich der Temperaturkoeffizient zu 0.026 berechnet, und dass Herr Weber²⁾ aus seinen Versuchen über die Diffusion des Zinksulfats, welche wohl zu den genauesten auf diesem Gebiete zählen dürfen, folgende Formel ableitet:

$$k_t = k_0 (1 + 0.0557t) \text{ somit } k_t = k_{18} (1 + 0.028(t - 18)).$$

Es ist jedoch zu bemerken, dass diese Versuche, weil sie mit sehr konzentrierten Lösungen angestellt worden sind, für unsere Zwecke weniger beweiskräftig sind, und dass bei der Versuchsanordnung von Herrn Weber eine etwaige Änderung der Überführungszahl des Zinksulfats mit der Temperatur in obigen Koeffizienten einzugehen scheint.

Jedenfalls aber dürfte durch die Übereinstimmung zwischen sämtlichen diesbezüglichen Beobachtungen und der oben mitgeteilten Rechnung der Temperaturkoeffizient der Diffusion einigermaßen sicher ermittelt sein; ich hielt es daher am passendsten, bei der unten mitgeteilten Berechnung der absoluten Diffusionskonstanten in der Weise zu verfahren, dass ich dieselbe überall auf 18° beziehe und die von verschiedenen Beobachtern bei wechselnden Temperaturen ausgeführten Bestimmungen mittels der theoretischen Temperaturkoeffizienten nach der Formel (Gleichung (12) und (13))

$$k_{18} = \frac{k_t}{1 + 0.026(t - 18)} \text{ resp. } \frac{k_t}{1 + 0.024(t - 18)}$$

auf 18° umrechne.

5. Berechnung der absoluten Diffusionsgeschwindigkeit.

Um dieselbe auszuführen, bedarf es nur der Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen

$$u = (1 - n)\lambda; \quad v = n\lambda,$$

wo, wie erwähnt, λ das spezifische molekulare Leitungsvermögen bezogen auf Quecksilber und die Konzentration $c = 10^{-3}$, und n die Hittorfsche Überführungszahl bedeuten.

Die von Herrn Kohlrausch³⁾ berechneten Beweglichkeiten der Jo-

¹⁾ l. c.

²⁾ H. F. Weber, Wied. Ann. 7, 536. 1879.

³⁾ l. c. 214 (1885).

nen beziehen sich auf die Konzentration $c = 10^{-4}$; sie sind also, da bei dieser Konzentration noch nicht, wie bei der theoretischen Ableitung angenommen worden war, sämtliches in Lösung befindliches Salz an der Elektrolyse teilnimmt, noch mit dem Dissoziationsfaktor behaftet und daher zu klein. Das Verhältnis derselben untereinander dürfte hingegen der Wahrheit ziemlich nahe kommen, weil dieselben die Überföhrungszahlen mit grosser Annäherung zu berechnen gestatten; die Korrektion schien daher in der Weise am sichersten anzubringen zu sein, dass sämtliche Geschwindigkeiten durch den aus der Abnahme des molekularen Leitungsvermögens mit zunehmendem Salzgehalt beim Chlorkalium wohl am sichersten zu ermittelnden Aktivitätskoeffizienten dividiert wurden. Chlorkalium ist bei der Konzentration $c = 10^{-4}$ im Verhältnis ¹⁾ $\frac{1047}{1216}$ dissoziiert; es wären somit die von Herrn Kohlrausch berechneten Beweglichkeiten der Ionen mit 1.16 zu multiplizieren.

Es ergeben sich dann

	<i>K</i>	<i>NH₄</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Ag</i>	<i>H</i>
$u \times 10^7 =$	60	58	37	28	49	315
	<i>Cl</i>	<i>J</i>	<i>NO₃</i>	<i>ClO₃</i>	<i>C₂H₃O₂</i>	<i>OH</i>
$v \times 10^7 =$	63	64	56	49	30	166

Ich berechne ausserdem aus Herrn Ostwalds Messungen ²⁾

	<i>Br</i>	<i>COOH</i>	<i>C₆H₅SO₃</i>
$v \times 10^7 =$	64	43	27

Diese Zahlen gelten sämtlich für 18° und ergibt sich daher nach der oben entwickelten Formel (10)

$$k = \frac{uv}{u+v} 0.04768 \times 10^7$$

unmittelbar der Diffusionskoeffizient für 18°.

In der folgenden Tabelle habe ich sämtliche absolute Messungen des Diffusionskoeffizienten, welche ich habe auffinden können, und bei welchen wässerige Salzlösungen von nicht zu grosser Konzentration in Wasser diffundierten, zusammengestellt.

In der ersten Kolumne befinden sich die Namen der Beobachter: Herr Scheffer (*Sche.*), Herr Schumeister (*Schu.*), Herr de Heen und Wroblewski. Ausserdem habe ich einige von den Zahlen, welche Herr Stefan nach den Versuchen von Graham im absoluten Masse berech-

¹⁾ Kohlrausch, l. c. 195 (1885).

²⁾ Ostwald, diese Zeitschr. 1, 97. 1887.

net hat, aufnehmen können; in der zweiten die Konzentration, ausgedrückt in $m = c^{-3}$, d. h. in der sogenannten Normallösung als Einheit; in der dritten die Temperatur, in der vierten der experimentell beobachtete, in der fünften der, wie oben erläutert, auf 18° umgerechnete Diffusionskoeffizient, in der sechsten der Mittelwert, wobei die Zahlen jedes Beobachters zum Mittel und dann die der verschiedenen zum Generalmittel vereinigt worden sind. In der siebenten Kolumne endlich befindet sich der aus meiner Formel abgeleitete theoretische Wert des Diffusionskoeffizienten.

Tab. 3.

Salzsäure.							
	m	t	k	k_{18}	Mittel	k_{18} theor.	Diff.
<i>Sche.</i>	0.4	0°	1.39	2.45			
„	0.4	5°	1.55	2.25	2.30	2.49	— 0.26
„	0.5	11°	1.84	2.21			
Salpetersäure.							
<i>Sche.</i>	0.9	5°.5	1.53	2.19			
„	0.8	8°.5	1.74	2.25	2.22	2.27	— 0.03
„	0.01	9°	1.73	2.21			
Kali.							
<i>Sche.</i>	0.03	13°.5	1.66	1.85	1.85	2.10	— 0.25
Natron.							
<i>Sche.</i>	0.17	8°	1.06	1.40	1.40	1.45	— 0.05
Chlornatrium.							
<i>Sche.</i>	0.5	6°	0.76	1.11			
<i>de Heen</i>	verd.	18°	1.16	1.16			
<i>Gr. St.</i>	1	9°.5	0.93	1.19			
<i>Wroblewski</i>	1.2	8°.5	0.66	0.88	1.08	1.12	— 0.04
<i>Schu.</i>	2.5	9°.2	0.82	1.07			
„	2.3	14°.6	0.92	1.01			
„	2.3	17°.2	1.02	1.04			
Bromnatrium.							
<i>Schu.</i>	3.7	10°	0.87	1.10	1.10	1.13	— 0.02
„	3.0	13°	0.96	1.10			
Jodnatrium.							
<i>Schu.</i>	1.0	8°.2	0.78	1.05	1.05	1.12	— 0.07
Salpetersaures Natron.							
<i>Sche.</i>	0.6	12°	0.86	1.03	1.03	1.06	— 0.03
Natriumformiat.							
<i>Sche.</i>	0.6	8°.8	0.72	0.95	0.95	0.95	± 0.00
Natriumacetat.							
<i>Sche.</i>	0.2	4°.5	0.52	0.80	0.78	0.79	— 0.01
„	0.4—0.8	14°.5	0.69	0.76			

Benzolsulfonsaures Natrium.							
	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>k</i>	<i>k</i> ₁₈	Mittel	<i>k</i> ₁₈ theor.	Diff.
<i>Sche.</i>	0.3	14 ^o .5	0.67	0.74	0.74	0.74	± 0.00
Chlorkalium.							
<i>Schu.</i>	1.1	18 ^o .8	1.32	1.29	1.29	1.47	— 0.18
Bromkalium.							
<i>Schu.</i>	1.4	10 ^o .6	1.21	1.50	1.40	1.48	— 0.08
„	1.4	20 ^o .5	1.39	1.31			
Jodkalium.							
<i>Schu.</i>	1.0	15 ^o .8	1.26	1.34	1.34	1.48	— 0.14
„	1.4	13 ^o .3	1.18	1.34			
Salpetersaures Kalium.							
<i>de Heen</i>	—	18 ^o	1.24	1.24			
<i>Sche.</i>	0.5	7 ^o	0.92	1.30			
<i>Schu.</i>	1.6	8 ^o	0.79	1.06	1.22	1.38	— 0.16
„	1.7	13 ^o .8	0.95	1.07			
„	0.8	21 ^o .7	1.38	1.26			
Chlorammonium.							
<i>Sche.</i>	0.9	17 ^o .5	1.31	1.33	1.30	1.44	— 0.143
<i>Schu.</i>	2.4	20 ^o .5	1.34	1.26			
Chlorlithium.							
<i>Schu.</i>	3.2	5 ^o .4	0.65	0.93	0.97	0.92	+ 0.05
„	3.3	8 ^o .8	0.76	1.00			
Bromlithium.							
<i>Schu.</i>	2.2	8 ^o .1	0.78	1.05	1.05	0.93	+ 0.12
Jodlithium.							
<i>Schu.</i>	1.2	9 ^o .9	0.80	1.01	0.94	0.93	+ 0.01
„	0.9	13 ^o .2	0.77	0.88			
Silbernitrat.							
<i>Sche.</i>	0.13	3 ^o .5	0.81	1.31	1.27	1.25	+ 0.02
„	0.29	7 ^o .5	0.90	1.23			

Die Übereinstimmung, welche wir in obiger Tabelle zwischen Rechnung und Erfahrung konstatieren können, lässt nichts zu wünschen übrig; die mittlere Abweichung liegt vollständig innerhalb der teils durch die Unsicherheit der Messungen des Diffusionskoeffizienten, teils durch die zu wenig genaue Kenntnis der Grössen *u* und *v*, teils aber auch durch den Umstand bedingten Fehler, dass der theoretische Diffusionskoeffizient in vielen Fällen erst für grössere Verdünnungen als diejenigen, bei welchen die Messungen ausgeführt sind, gültig sein dürfte.

Den wahrscheinlichen Fehler, mit welchem der beobachtete Wert für *k* im Mittel behaftet ist, müssen wir in anbetracht, dass genaue

Diffusionsbeobachtungen zu den schwierigsten Aufgaben der Physik gehören, auf mindestens 5% — 8% veranschlagen; dies lehren nicht nur die Abweichungen zwischen den von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Resultaten, sondern auch die zwischen den viel mehr vergleichbaren Zahlen desselben Beobachters. Vielleicht dürfte dem von mir berechneten Diffusionskoeffizienten eine etwas grössere Genauigkeit zuzuschreiben sein und könnte er nahe denselben Grad von Zuverlässigkeit beanspruchen, welcher den Grössen u und v beizumessen ist. Die letzteren werden im allgemeinen bis auf 2% — 3% als richtig anzunehmen sein; mit der grössten Unsicherheit dürfte die Beweglichkeit des Wasserstoffs behaftet sein, doch überzeugt man sich leicht, dass ein Fehler von z. B. 6% in dem dafür angenommenen Werte bei der Berechnung von k nur mit etwa 1% und weniger eingeht. Was schliesslich die dritte Ursache der Abweichungen anlangt, nämlich dass die bei den betreffenden Konzentrationen gemessenen k von dem Grenzwert bei grossen Verdünnungen verschieden sein werden, so lässt sich über die Grösse der hierdurch bedingten Differenzen schwer etwas sagen; wenn man aber berücksichtigt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit bei viel höheren Konzentrationen als den zum Vergleiche herangezogenen in den meisten Fällen wenig verschieden ist, so können wir wohl schliessen, dass bei sehr geringen Konzentrationen die Änderungen ebenfalls klein sein werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die Diffusionsgeschwindigkeit (ähnlich wie es bei der Überführung der Fall ist), welche man in einem Diffusionscylinder, in welchem m nirgends grösser als 0.1 ist, an einem Salze mit grossem Aktivitätskoeffizienten gemessen hat, in den meisten Fällen um weniger als 1% von dem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung verschieden sein.

Im besondern möchte ich auf die sehr gute Übereinstimmung beim Kochsalz aufmerksam machen, dessen Diffusionskoeffizient von Scheffer, Schumeister und de Heen ziemlich übereinstimmend zu 1.11, 1.04, 1.16 Mittel, 1.10 bestimmt worden ist, während der theoretische 1.12 beträgt. Die isoliert stehende Bestimmung von Wroblewski (0.88) sowie die von Stephan nach den Grahamschen Messungen berechnete Zahl (1.19) wären wohl berechtigt vom Mittel auszuschliessen. Auffallend scheint mir hingegen, dass die Kalium-Verbindungen sämtlich grössere k aufweisen, als der theoretischen Formel entspricht.

In jedem Falle dürfte die Thatsache, dass sich aus Daten, welche den verschiedensten Gebieten der Physik entnommen und von ausserordentlich verschiedener Grössenordnung sind, die Diffusionsgeschwindigkeit in absolutem Masse in einer bis ins einzelne gehenden Übereinstimmung berechnen liess, sowohl den Grundhypothesen, von welchen ich ausgegangen bin,

wie den Entwicklungen, welche ich daran geknüpft habe, eine gewichtige Stütze zu bieten.

6. Diffusion eines Gemisches von Salzen.

Hierüber liegen eine grosse Anzahl sehr sorgfältiger Versuche von Herrn Marignac¹⁾ vor, welcher Gemische von zwei Salzen mit einem gemeinschaftlichen Jon aus einem kleineren Gefäss in ein grösseres, mit Wasser gefülltes diffundieren liess.

Es sei c_1 die Konzentration von dem einen, c_2 von dem andern Salze in g-Äquivalent per cm^3 . Dann steht das gemeinschaftliche Jon unter Druck $(c_1 + c_2)p_0$, wo p_0 (wie oben) den Druck in der Lösung von der Konzentration $1 \frac{\text{g-Äquivalent}}{\text{cm}^3}$ bedeutet, die beiden andern, mit gleicher Elektrizität geladenen Jonen stehen unter dem Druck $c_1 p_0$ und $c_2 p_0$. Wenn P das Potential der elektrostatischen Ladungen bedeutet, so wirken auf ein g-Äquivalent der Jonen die Kräfte

$$\text{auf das gemeinschaftliche Jon} \quad - \frac{p_0}{c_1 + c_2} \frac{d(c_1 + c_2)}{dx} + \frac{dP}{dx},$$

$$\text{auf das zweite Jon} \quad - \frac{p_0}{c_1} \frac{dc_1}{dx} - \frac{dP}{dx},$$

$$\text{auf das dritte Jon} \quad - \frac{p_0}{c_2} \frac{dc_2}{dx} - \frac{dP}{dx}.$$

Die Mengen in g-Äquivalenten, welche von jedem Jon durch den Querschnitt q senkrecht zur Richtung x an der Stelle x , auf welche sich c_1, c_2 und P beziehen, in der Zeit s diffundieren, sind

$$S_1 = - \frac{q s p_0}{K_1} \left(\frac{d(c_1 + c_2)}{dx} - \frac{c_1 + c_2}{p_0} \frac{dP}{dx} \right)$$

$$S_2' = - \frac{q s p_0}{K_2'} \left(\frac{dc_1}{dx} + \frac{c_1}{p_0} \frac{dP}{dx} \right); \quad S_2'' = - \frac{q s p_0}{K_2''} \left(\frac{dc_2}{dx} + \frac{c_2}{p_0} \frac{dP}{dx} \right).$$

K_1, K_2', K_2'' sind die Kräfte, durch deren Einfluss die Jonen resp. mit den Geschwindigkeiten 1 bewegt werden; bedeuten v_1, v_2', v_2'' die jenen umgekehrt proportionalen Geschwindigkeiten der drei Jonen, so liefert die Bedingung, dass durch den Querschnitt ebensoviel positive wie negative Jonen wandern:

$$v_1 \left(\frac{d(c_1 + c_2)}{dx} - \frac{c_1 + c_2}{p_0} \frac{dP}{dx} \right) = v_2' \left(\frac{dc_1}{dx} + \frac{c_1}{p_0} \frac{dP}{dx} \right) + v_2'' \left(\frac{dc_2}{dx} + \frac{c_2}{p_0} \frac{dP}{dx} \right)$$

$$\frac{dP}{dx} = p_0 \frac{v_1 \frac{d(c_1 + c_2)}{dx} - v_2' \frac{dc_1}{dx} - v_2'' \frac{dc_2}{dx}}{v_1 (c_1 + c_2) + v_2' c_1 + v_2'' c_2}.$$

¹⁾ C. Marignac, Ann. de chim. et phys. [5] 2, 546. 1874.

Wenn wir $\frac{dP}{dx}$ oben einführen, ergibt sich

$$S_1 = -\frac{qz p_0}{K_1} \frac{\frac{dc_1}{dx} (2c_1 v_2' + c_2 (v_2' + v_2'')) + \frac{dc_2}{dx} (2v_2'' c_2 + c_1 (v_1 + v_2''))}{c_1 (v_1 + v_2') + c_2 (v_1 + v_2'')};$$

$$(14) \quad S_2' = -\frac{qz p_0}{K_2'} \frac{\frac{dc_1}{dx} (2v_1 c_1 + c_2 (v_1 + v_2'')) + \frac{dc_2}{dx} (v_1 c_1 - v_2'' c_1)}{c_1 (v_1 + v_2') + c_2 (v_1 + v_2'')};$$

$$S_2'' = -\frac{qz p_0}{K_2''} \frac{\frac{dc_2}{dx} (2v_1 c_2 + c_1 (v_1 + v_2')) + \frac{dc_1}{dx} (v_1 c_2 - v_2' c_2)}{c_1 (v_1 + v_2') + c_2 (v_1 + v_2'')}.$$

Es ist, wie man sich leicht überzeugen kann, die Bedingung

$$S_1 = S_2' + S_2''$$

in obigen Formeln erfüllt.

Das Verhältnis, in welchem die beiden gleichnamigen Ionen durch den Querschnitt diffundieren, ist also, indem man K_2' und K_2'' durch $\frac{1}{v_2}$ und $\frac{1}{v_2''}$ ersetzt

$$(15) \quad \frac{S_2'}{S_2''} = \frac{v_2'}{v_2''} \frac{\frac{dc_1}{dx} (2v_1 c_1 + c_2 (v_1 + v_2'')) + \frac{dc_2}{dx} (v_1 c_1 - v_2'' c_1)}{\frac{dc_2}{dx} (2v_1 c_2 + c_1 (v_1 + v_2')) + \frac{dc_1}{dx} (v_1 c_2 - v_2' c_2)}.$$

Dasselbe ändert sich also im Diffusionscylinder von Schicht zu Schicht, und stösst man daher bei einer strengen Behandlung der gemischten Diffusion auf rechnerische Schwierigkeiten, so dass wir uns mit einer näherungsweise Behandlung begnügen wollen.

Wenn $v_2' = v_2'' = v_2$ ist, so muss $\frac{S_2'}{S_2''} = \frac{c_1}{c_2}$ sein; es ist also auch

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\frac{dc_1}{dx} (2v_1 c_1 + (v_1 + v_2) c_2) + \frac{dc_2}{dx} c_1 (v_1 - v_2)}{\frac{dc_2}{dx} (2v_1 c_2 + (v_1 + v_2) c_1) + \frac{dc_1}{dx} c_2 (v_1 - v_2)}.$$

Dies giebt für den stationären Zustand

$$\frac{1}{c_1} \frac{dc_1}{dx} = \frac{1}{c_2} \frac{dc_2}{dx}$$

d. h. die Konzentration nimmt für beide Salze linear ab.

Wenn nun v_2' und v_2'' nicht zu sehr verschieden sind, wird letztere Bedingung noch mit ziemlicher Annäherung erfüllt sein; es wird also dann

$$\frac{S_2'}{S_2''} = \frac{c_1 v_2'}{c_2 v_2''}$$

Bei den Versuchen von Marignac waren von beiden Salzen gleiche Gewichtsteile zugegen; die Mengen von jedem Salz, welche in g anstatt in Äquivalenten ausgedrückt in der gleichen Zeit diffundieren, stehen somit in dem (annähernden) Verhältnis:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{v_2'}{v_2''}$$

In der folgenden Tabelle sind unter I die beiden Salze, unter II das Verhältnis der Gewichtsmengen von beiden, welche nach Beendigung des Versuches im äusseren Diffusionsgefäss sich vorfanden, unter III dasjenige der entsprechenden Geschwindigkeiten der beiden gleichnamigen Ionen angeführt. Zur Berechnung sind die Versuche genommen worden, bei denen im innern Diffusionscylinder die anfängliche Konzentration am kleinsten war.

Tab. 4.

I	II	III	Diff.
$\frac{KCl}{KNO_3}$	1.06	1.12	- 0.06
$\frac{NaCl}{NaNO_3}$	1.04	1.12	- 0.08
$\frac{NH_4Cl}{NH_4NO_3}$	1.05	1.12	- 0.07
$\frac{KBr}{KNO_3}$	1.08	1.14	- 0.06
$\frac{KJ}{KNO_3}$	1.10	1.14	- 0.04
$\frac{KCl}{NH_4Cl}$	1.16	1.03	+ 0.13
$\frac{KNO_3}{NH_4NO_3}$	1.02	1.03	- 0.01

Die Übereinstimmung ist, wie auch die theoretische Formel, eine annähernde; wenden wir aber dieselbe Formel auf die Berechnung derjenigen Versuche an, bei denen die Wanderungsgeschwindigkeiten bedeutend verschieden sind, so finden wir, dass dieselbe, wie aus der Theorie zu erwarten war, viel weniger ausreicht.

Tab. 5.

I	II	III
$\frac{AgNO_3}{NaNO_3}$	1.17	1.32

I	II	III
$\frac{KCl}{NaCl}$	1.43	1.62
$\frac{KNO_3}{NaNO_3}$	1.47	1.62
$\frac{NH_4Cl}{NaCl}$	1.15	1.57
$\frac{HCl}{KCl}$	3.0	5.3
$\frac{HNO_3}{KNO_3}$	3.0	5.3

Falls es also gelingt, die Gleichung (15) für einen der Beobachtung gut zugänglichen Fall zu integrieren, so würden die Messungen der Diffusionsgeschwindigkeiten gemischter Lösungen uns ein Mittel an die Hand geben, das Verhältnis der Beweglichkeiten von zwei mit der gleichen Elektrizität geladenen Ionen mit derselben Sicherheit zu bestimmen, wie uns das Phänomen der Überführung dies Verhältnis für zwei mit verschiedener Elektrizität geladene Ionen berechnen lässt.

Herr Marignac beklagt sich a. a. O. darüber, dass sich aus der Beobachtung der gemischten Diffusion einfache Gesetze nicht herleiten liessen und führt als wichtigstes Ergebnis den Umstand an, dass nach seinen Messungen im Gemenge der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten immer grösser erschien, als wenn jedes der beiden Salze einzeln diffundierte. In der That haben wir oben gesehen, dass bei der Diffusion eines Gemisches zweier Salze mit einem gemeinschaftlichen Bestandteil die Verhältnisse sich ziemlich komplizieren; die eben erwähnte von Herrn Marignac¹⁾ beobachtete Gesetzmässigkeit lässt sich jedoch sehr einfach herleiten.

Wenn zwei Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion, z. B. Kation, einmal gesondert, dann gemischt diffundieren, so ist im ersten Fall das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten nach Gleichung (10):

$$\frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{u + v_2}{u + v_1},$$

im zweiten (näherungsweise) nach Gleichung (15):

$$\frac{v_1}{v_2}.$$

Das erste Verhältnis ist offenbar von der Einheit stets weniger entfernt als das zweite, wie es die Marignacsche Regel verlangt.

¹⁾ l. c. 561 und 565.

7. Die Diffusion von Elektrolyten bei grösseren Konzentrationen.

Bei grösseren Konzentrationen diffundiert neben den Ionen auch das unzersetzte Salz; auf letzteres findet unmittelbar die Formel Anwendung, welche oben für Nichtelektrolyte abgeleitet worden ist. Wenn also an der Stelle x des Diffusionscylinders a den Aktivitätskoeffizienten und c die Konzentration bedeutet, so wandert von dem in der Volumeinheit enthaltenen Salze die Menge $(1 - a)c$ unzersetzt, die Menge $a.c$ als Ionen; auf erstere findet die Gleichung (2) auf letztere (8) Anwendung; durch den Querschnitt q wandert somit in der Zeit z die Menge:

$$S = -p_0 q z \left(\frac{1}{z} \frac{d(c(1-a))}{dx} \right) + \frac{d(ac)}{dx} \left(\frac{u}{(u+v)J_a} + \frac{v}{(u+v)J_z} \right)$$

z bedeutet hier die Kraft, welche auf eine g -Molekel unzersetztes Salz wirken muss, um sie mit der Geschwindigkeit 1 zu bewegen. Um diese Gleichung weiter zu behandeln, muss a als Funktion von c bekannt sein; den Zusammenhang dieser Grössen liefert uns die Beobachtung der Änderung des molekularen Leitungsvermögens mit zunehmender Konzentration, sowie auch die von Herrn Ostwald¹⁾ theoretisch hergeleitete Relation, welche in vielen Fällen sich gut an der Erfahrung hat bestätigen lassen. Wenn man die Rechnung durchführt, so gelangt man zu einer Beziehung, welche die Kräfte z aus der Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration berechnen lässt.

8. Über die elektrostatischen Ladungen bei der Diffusion.

Als ein, wie mir scheint, bemerkenswertes Resultat hat sich bei der Erörterung der Diffusion von Elektrolyten ergeben, dass Kräfte elektrischen Ursprungs, welche ihre Entstehung elektrostatischen Ladungen längs des Diffusionscylinders verdanken und nach dem Coulombschen Gesetze wirken, bei obigem Phänomen eine wesentliche Rolle spielen.

Die Grösse dieser Kräfte liefert uns Gleichung (6)

$$\frac{dP}{dx} = \frac{1}{c} \frac{u-v}{u+v} \frac{dp}{dx}$$

Indem wir für c $\frac{p}{p_0}$ einführen, wo p_0 den osmotischen Druck in einer Lösung von der Konzentration 1 bedeutet, und über p von p_2 bis p_1 integrieren, ergibt sich die Potentialdifferenz zwischen zwei Orten einer Lösung, an welchen der osmotische Druck p_2 und p_1 beträgt:

¹⁾ Ostwald, l. c. und diese Zeitschr. 2, 270. 1888.

$$(16) \quad P_1 - P_0 = p_0 \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2}.$$

Um $P_1 - P_0$ im absoluten Weberschen Masssystem (*cgs*) zu erhalten, haben wir p_0 in diesen Einheiten für eine Lösung zu berechnen, welche in der Volumeinheit die an die Ionen gebundene Elektrizitätsmenge 1 enthält (also im *ccm* z. B. $1.037 \cdot 10^{-4}$ g H_1). Der Druck in dieser Lösung beträgt $1.037 \cdot 10^{-4} \times 23100 \times 981000 = 2.35 \times 10^6$; wir finden somit für den Potentialunterschied E zweier Lösungen desselben Salzes aber verschiedener Konzentration

$$E = 2.35 \times 10^6 \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2} \text{ (cgs)} = 0.0235 \frac{u - v}{u + v} \log. \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Diese elektromotorischen Kräfte gelangen offenbar in den Konzentrationsströmen, mit denen sich Herr Moser¹⁾ mehrfach beschäftigt hat, zur Wirkung; sie sind aber deshalb nicht die einzig wirksamen, weil bei der Bildung der Potentialdifferenz, welche zwei aus gleichem Metall gebildete und in die gleiche Lösung eines aus diesem Metall gebildeten Salzes, aber an Stellen verschiedener Konzentration eingetauchte Elektroden aufweisen, zu obigen elektromotorischen Kräften im Innern der Flüssigkeit noch solche hinzutreten, welche ihren Sitz an den beiden Trennungsflächen des Metalls und der verschieden konzentrierten Flüssigkeit haben.

Die Konzentrationsströme sind bekanntlich der Gegenstand einer eingehenden, auf thermodynamischen Prinzipien fussenden Untersuchung von Herrn v. Helmholtz²⁾ geworden, welche zu einer Berechnung der elektromotorischen Kraft derselben aus der Überföhrungszahl der betreffenden Salze und den Dampfspannungen ihrer Lösungen geführt hat. Ich bin seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Konzentrationsströme in Säuren und solchen Salzen, deren Metalle als Elektroden nicht verwendet werden können, in der Weise zu messen, dass ich Elektroden aus Quecksilber anwende, welche ich mit dem unlöslichen Quecksilbersalz der betreffenden Säure überschütte; auch auf die so beobachteten Konzentrationsströme lassen sich, da sie ebenfalls zwischen unpolarisierbaren Elektroden auftreten, die Rechnungen von Herrn v. Helmholtz unmittelbar anwenden; doch muss ich hinzufügen, dass, als ich um die Verwendbarkeit dieser Elektroden zu prüfen, die Verdünnungswärme der Schwefelsäure aus der elektromotorischen Kraft einer aus Hg_1 Hg_2 SO_4 , konz. H_2 SO_4 verd. H_2 SO_4 Hg_2 SO_4 Hg zusammengesetzten Kette und dem

¹⁾ J. Moser, Wied. Ann. 14, 62. 1881. Wiener Sitzungsber. 92, 652. 1885, ib. 94, 115. 1886.

²⁾ Ges. Abh. 1, 840. 1882.

Temperaturkoeffizienten¹⁾ jener berechnete, zu von der Wahrheit sehr weit entfernten Resultaten gelangte. Auf das Einzelne dieser Messungen werde ich später zurückkommen.

Indem ich auch die weitere Diskussion der Gleichung (16) zum Gegenstande einer folgenden Abhandlung zu machen gedenke, möchte ich hier nur noch darauf hinweisen, dass der von Herrn v. Helmholtz für die elektromotorische Kraft der Konzentrationsströme in sehr verdünnten Lösungen abgeleitete Ausdruck, ebenso wie der obige für die Potentialdifferenz zweier verschieden konzentrierter Lösungen, aus einem konstanten Gliede multipliziert mit dem Logarithmus des Verhältnisses der beiden Konzentrationen besteht, und dass in ähnlicher Weise, wie Herr v. Helmholtz auf thermodynamischen Wege zu dem auffallenden Resultat²⁾ unendlich grosser elektromotorischer Kräfte in einer Konzentrationskette, deren eine Elektrode von reinem Wasser umgeben ist, gelangte, so auch wir allgemein auf Grund von Gleichung (16), also durch rein mechanische Betrachtungen geleitet, solche zwischen jeder Lösung eines Salzes, deren Ionen nicht genau gleich schnell beweglich sind, und reinem Wasser annehmen müssen.

9. Allgemeines über die Kräfte, welche eine Verschiebung der Ionen in ihrem Lösungsmittel hervorbringen können.

Von solchen Kräften scheinen folgende, soviel bis jetzt bekannt, in erster Linie zu berücksichtigen zu sein:

1) Kräfte elektrostatischen Ursprungs, welche auf die beiden mit verschiedener Elektrizität geladenen Ionen in gleicher Stärke, aber in entgegengesetztem Sinne wirken; ihre Komponente in einer Richtung erhält man durch Differentiation des elektrostatischen Potentials nach dieser Richtung.

2) Kräfte, welche vom osmotischen Druck herrühren und das Potential $p_0 \log. p$ besitzen; dieselben wirken auf beide Ionen gleich stark und in gleicher Richtung.

3) Gravitations- und Centrifugalkräfte, welche auf beide Ionen in gleicher Richtung und zwar im Verhältnisse ihrer Äquivalentgewichte wirken.

4) Para- und diamagnetische Kräfte, welche je nach der Beschaffenheit des Ions dasselbe in wechselnder Richtung und Stärke zu bewegen suchen.

¹⁾ v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1882, S. 25.

²⁾ v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1882, S. 836.

5) Elektromagnetische Kräfte, welche als nach den Weberschen Gesetzen wirkend in den meisten Fällen in die Rechnung eingeführt werden können und eine Komponente sowohl senkrecht zur Richtung der magnetischen Kraftlinien wie zur Bewegung des Jons liefern; dieselben sind den Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen sich gerade bewegen, proportional und bei gleich gerichteten und gleich grossen Geschwindigkeiten derselben gleich gross und von entgegengesetztem Vorzeichen.

Den Fall, wo nur die unter 1) bezeichneten Kräfte als wirksam angenommen werden, d. h. die Vorgänge in einem von einem galvanischen Strom durchflossenen Elektrolyten (abgesehen von den Vorgängen an den Elektroden) hat nach den Vorarbeiten von Herrn Hittorf Herr Kohlrausch in erschöpfender Weise behandelt, und haben seine Rechnungen, wie ich oben zu zeigen gesucht habe, eine durchgehende Bestätigung erfahren.

Den Fall, wo die Kräfte 1) und 2) in Konkurrenz treten, die Diffusion, habe ich in der vorliegenden Arbeit zu erörtern gesucht; hierbei mussten, um von anschaulichen Vorstellungen geleitet zu werden, die van't Hoff'sche Hypothese vom osmotischen Druck und die Arrhenius'sche Hypothese von der elektrolytischen Dissociation herangezogen werden; dieselben schienen in der That sich auch hier auf das Beste zu bewähren.

Ich beabsichtige, in einigen hieran sich anschliessenden Abhandlungen die Frage rechnerisch und experimentell in Angriff zu nehmen, welche Erscheinungen sich bei der Mitwirkung auch der anderen oben angeführten Kräfte, vornehmlich 3) und 5), ergeben; hier sei nur noch bemerkt, dass durch einfache Überlegungen sich die Existenz von elektrostatischen Ladungen (und gleichzeitigen Konzentrationsverschiebungen) auf einem rotierenden Elektrolyten herleiten lässt, und dass bei der Mitwirkung der Kräfte 5), falls die Prinzipien, auf denen ich fusse, richtig sind, in einem von einem galvanischen oder einem Diffusionsstrom durchflossenen und im magnetischen Felde befindlichen Elektrolyten Phänomene auftreten müssen, welche mit den von Hall, von v. Ettingshausen und mir an Metallen, die von einem galvanischen oder Wärmestrom durchflossen und der Einwirkung eines Elektromagnets ausgesetzt sind, beobachteten Erscheinungen in einer überraschenden Analogie stehen.