

This paper is in a collection of

**“Historic Papers in Electrochemistry”**

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information  
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

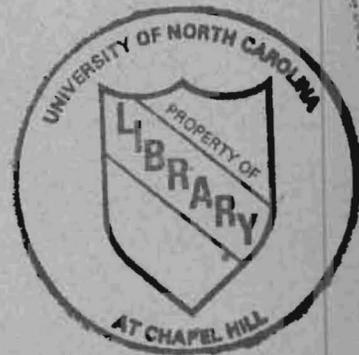
BW

Wilson Annex  
TP 250  
.26  
Jahrg. 30  
1924

**ZEITSCHRIFT**  
für  
**Elektrochemie**  
und  
**angewandte physikalische Chemie.**

Herausgegeben  
im Auftrage der  
**Deutschen Bunsen-Gesellschaft**  
und unter Mitwirkung von K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, H. v. Wartenberg  
von  
**Erich Müller**  
Dresden

**30. Jahrgang 1924.**



**VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., LEIPZIG-BERLIN.**

Herr Paneth-Berlin: Duane und Wendt haben zwar eine Kontraktion festgestellt, aber sie selber bezeichnen die Deutung dieser Erscheinung als unklar; die Kontraktion war nämlich stärker, als man erwarten konnte, und daher lag der Verdacht nahe, daß es sich hauptsächlich um eine Reaktion zwischen dem aktivierten Wasserstoff mit dem Quecksilber (oder mit einer Verunreinigung des Quecksilbers oder der Glaswand) handelte. Ebenso hatten analoge Versuche von Lind nur vorläufigen Charakter. Spätere Messungen von Wendt und Landauer über die Kontraktion bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff gaben auch unerwartet starke Effekte, doch neigen diese Autoren der

Ansicht zu, daß es sich hier tatsächlich um die gesuchte Erscheinung handelte; eine Berechnung der Formel aus der Größe der Kontraktion war aber auch hier nicht möglich.

Herr Fajans-München: Die Aktivierung durch  $\alpha$ -Strahlen ist aber wohl als erwiesen anzusehen?

Herr Paneth-Berlin: Gewiß! Die Versuche von Duane und Wendt sind sogar besonders beweisend, weil sie auf die Reinigung des Wasserstoffs größte Sorgfalt verwendet haben und weil bei der Aktivierung durch  $\alpha$ -Strahlen die Versuchsbedingungen übersichtlicher sind als z. B. bei elektrischen Entladungen.

Herr Otto Stern-Hamburg:

## ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT.

### Einleitung.

Taucht man ein Ag-Blech in eine  $0,1\ n\text{-AgNO}_3$ -Lösung, so lädt sich das Blech positiv gegen die Lösung. Nach Nernst geschieht dies dadurch, daß sich so lange Silberionen aus der Lösung auf dem Blech niederschlagen und dieses positiv, die Lösung negativ aufladen, bis die dadurch entstehenden elektrostatischen Kräfte eine weitere Aufladung des Bleches verhindern. Die positiven Ladungen des Silbers sitzen in der Oberfläche des Bleches, die negativen Ladungen ( $\text{NO}_3'$ ) der Lösung ebenfalls in ihrer Oberfläche. An der Grenzfläche Blech—Lösung entsteht so eine elektrische Doppelschicht. Das Blech sowohl wie die Lösung sind Leiter, in ihrem Innern ist das elektrische Potential konstant; die ganze Potentialdifferenz zwischen Blech und Lösung liegt in der Doppelschicht an der Grenzfläche. Analoges gilt für jede Grenzfläche einer Elektrolytlösung. Wir bezeichnen die elektrische Doppelschicht an einer solchen Grenzfläche kurz als „elektrolytische Doppelschicht“.

Es entstehen die Fragen:

1. Wieviel  $\text{Ag}'$  schlagen sich nieder, bis das Gleichgewicht erreicht ist, d. h. welchen Betrag hat die Ladung der Doppelschicht? Können wir diese Frage beantworten, so haben wir die Theorie der Polarisationskapazität und der Elektrocappillarkurve.

2. Wie ist die Struktur der Doppelschicht, insbesondere wie weit reicht sie in die Lösung? Die Antwort auf diese Frage wird uns gestatten, eine Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen (Endosmose, Kataphorese usw.) aufzustellen.

Für die Beantwortung beider Fragen macht es einen wesentlichen Unterschied, ob man als auf die Ionen wirkende Kräfte nur die von ihren Ladungen und der Potentialdifferenz herrührenden Kräfte ansetzt, oder besondere Grenzflächenkräfte, d. h. die spezifische Adsorption der Ionen an der Grenzfläche berücksichtigt. Im folgenden sollen unter I und II die beiden bisher aufgestellten Theorien, ohne Berücksichtigung der Adsorption,

unter III—V die neue Theorie, ohne und mit Berücksichtigung der Adsorption, behandelt werden<sup>1)</sup>.

Der Einfachheit halber wird stets nur der Fall einer ebenen Grenzfläche und eines ein-einwertigen Elektrolyten zugrunde gelegt, die Verallgemeinerung auf den Fall beliebig vieler Ionenarten von beliebiger Wertigkeit bietet keinerlei Schwierigkeiten. Um uns kürzer ausdrücken zu können, werden wir im folgenden stets das Metall als positiv, die Lösung als negativ geladen betrachten, doch gelten natürlich alle Überlegungen genau so für den umgekehrten Fall.

### I. Die Theorie des molekularen Kondensators.

Die einfachste Theorie, die sich an die ursprüngliche Helmholtzsche anschließt, ist die, daß die gesamte Ladung der Lösung in Gestalt eines Überschusses der negativen Ionen in der der Metalloberfläche direkt anliegenden molekularen Schicht liegt. Im oben betrachteten Falle  $\text{Ag}'/0,1\ n\text{-AgNO}_3$  würde also der den niedergeschlagenen  $\text{Ag}'$  äquivalente in der Lösung zurückgebliebene Überschuss an  $\text{NO}_3'$  direkt an der Metalloberfläche anliegen. Diese Doppelschicht wird dann idealisierend, indem man die auf den einzelnen Ionen sitzenden diskreten Ladungen zu einer homogenen flächenhaften Ladungsverteilung verstreicht, durch einen Plattenkondensator ersetzt, dessen positive Belegung die Oberfläche des Silbers bildet, während die negative Belegung auf einer dazu parallelen Ebene in der Lösung im Abstände  $\delta$  sitzt. Dabei ist  $\delta$  der mittlere Abstand der Ionenmittelpunkte, oder besser gesagt, der elektrischen Schwerpunkte der Ionen von der Metalloberfläche;  $\delta$  ist etwa gleich dem Ionenradius. Wir werden im folgenden annehmen, daß  $\delta$  für die positiven und die negativen Ionen gleich ist, resp. mit einem mittleren Ionenradius rechnen.

<sup>1)</sup> Den Anlaß zu vorliegender Arbeit gaben die grundlegenden Veröffentlichungen von Debye über die Theorie der Elektrolyte.

Ist fern  
schen G  
lichen M  
elektriz  
Potential  
und den  
pro Flac  
Formel

Die dire  
elektro  
geben di  
schichtk  
ergibt  
Wert.

verteilung  
folgenden  
Fläche d  
Abszisse  
Metall/L

### II. Die

Diese  
Theorie  
teilung  
der Meta  
strebend  
molekula  
mäßig zu  
Volumen  
positive  
von der  
menen  
statische  
Abstoßu  
Nähe de  
einen Ü  
Das Gle  
dieses G  
und elek  
dem attr

<sup>1)</sup> C.

<sup>2)</sup> Ph

Ist ferner  $d$  die Dielektrizitätskonstante des zwischen den Belegungen des Kondensatos befindlichen Mediums ( $d$  ist also etwa gleich der Dielektrizitätskonstante der Ionen),  $\psi_0$  die gesamte Potentialdifferenz zwischen dem Innern der Lösung und dem Innern des Metalls und  $\eta_0$  die Ladung pro Flächeneinheit, so ist nach der bekannten Formel für die Kapazität eines Plattenkondensators

$$\eta_0 = \frac{d}{4\pi\delta} \psi_0 \dots \dots \dots (1a)$$

Die direkten Messungen von  $\eta_0$  an Quecksilberelektroden mit Hilfe der Elektrocapillarkurve ergeben die Kapazität pro  $\text{cm}^2$   $K = \frac{d}{4\pi\delta}$  des Doppelschichtkondensators zu etwa 24 Mikrofarad. Das ergibt  $\frac{\delta}{d} \sim 0,33 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , ein durchaus plausibler Wert. Fig. 1 zeigt Potentialverlauf und Ladungsverteilung in der Doppelschicht. Hier und in den folgenden Figuren 2—5 bedeutet die schraffierte Fläche das Metall, die unschraffierte die Lösung. Abszisse ist der Abstand von der Grenzfläche Metall/Lösung, Ordinate das elektrische Potential  $\psi$ .

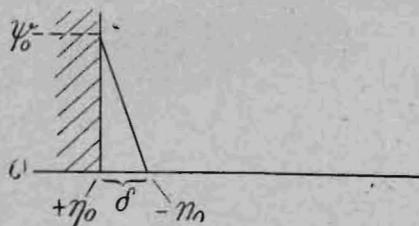


Fig. 1.

verteilung in der Doppelschicht. Hier und in den folgenden Figuren 2—5 bedeutet die schraffierte Fläche das Metall, die unschraffierte die Lösung. Abszisse ist der Abstand von der Grenzfläche Metall/Lösung, Ordinate das elektrische Potential  $\psi$ .

II. Die Theorie der diffusen Doppelschicht.

Diese von Gouy<sup>1)</sup> und Chapman<sup>2)</sup> entwickelte Theorie beruht auf der Überlegung, daß die Verteilung der Ionen in der Lösung in der Nähe der Metalloberfläche durch zwei einander widerstrebende Einflüsse bestimmt wird. Während die molekulare Wärmebewegung die Ionen stets gleichmäßig zu verteilen strebt, derart, daß sich in jedem Volumelement der Lösung im Mittel gleichviel positive und negative Ionen befinden, bewirken die von der — wieder als positiv geladen angenommenen — Metalloberfläche ausgehenden elektrostatischen Kräfte, nämlich Anziehung der negativen, Abstoßung der positiven Ionen, daß die in der Nähe der Grenzfläche gelegenen Volumelemente einen Überschuß an negativen Ionen enthalten. Das Gleichgewicht, das sich unter dem Einfluß dieses Gegeneinanderwirkens von Wärmebewegung und elektrischen Kräften herstellt, wird ganz analog dem atmosphärischen Gleichgewicht sein, das sich

in einem Gas unter dem Einfluß der Schwerkraft einstellt. Der Überschuß an negativen Ionen wird unmittelbar an der Metalloberfläche (am Boden!) am größten sein und nach dem Innern der Lösung zu nach einem der barometrischen Höhenformel entsprechenden Gesetz abnehmen. Dieses Gesetz erhalten Gouy und Chapman dadurch, daß sie die Konzentration der positiven und negativen Ionen an jeder Stelle der Lösung aus dem dort herrschenden elektrischen Potential  $\psi$  mit Hilfe des Boltzmannschen e-Satzes berechnen und zur Berechnung von  $\psi$  die auf den einzelnen Ionen sitzenden diskreten Ladungen durch eine kontinuierliche räumliche Ladungsverteilung ersetzen. Die Dichte der negativen Elektrizität an jeder Stelle wird gleich dem Überschuß pro Kubikzentimeter der auf den negativen über die auf den positiven Ionen sitzenden Ladungen gesetzt. Man erhält so (siehe Anhang) für die in einer auf der Grenzfläche senkrechten Säule von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt enthaltene Menge negativer Elektrizität  $-\eta_0$ , die dem Betrage nach gleich der in  $1 \text{ qcm}$  der Metalloberfläche sitzenden Menge positiver Elektrizität  $+\eta_0$  ist, die Formel:

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} C \left( e^{\frac{F\psi_0}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_0}{2RT}} \right), \dots (2a)$$

wobei  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Wassers  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $C$  die Konzentration des Salzes in Mol pro Kubikzentimeter,  $F$  die Ladung eines Gramm-äquivalents und  $\psi_0$  wieder die gesamte Potentialdifferenz zwischen dem Innern der Lösung und Innern des Metalls ist. Potentialverlauf und Ladungsverteilung s. Fig. 2 (Erläuterung bei Fig. 1). Die

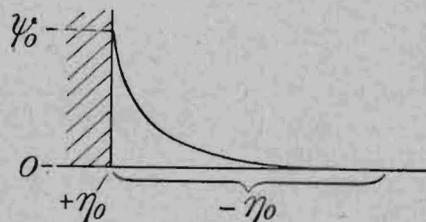


Fig. 2.

Ableitung setzt voraus, daß die Konzentration der Ionen auch unmittelbar an der Grenzfläche so klein bleibt, daß für den osmotischen Druck noch die Gasgesetze gelten. Das bedeutet, daß z. B. bei einer  $1 \text{ n}$ -Lösung die Formel allerhöchstens bis zu Potentialdifferenzen von  $\frac{1}{10}$  Volt anwendbar ist. Durch diese Beschränkung wird ihre praktische Brauchbarkeit fast illusorisch. Aber selbst in diesem beschränkten Bereich ist sie mit den Messungen unvereinbar, denn sie gibt eine viel zu große Kapazität (etwa 240 Mikrofarad).

Es ist leicht zu sehen, woher diese Diskrepanz rührt. Die große Kapazität bedeutet, daß die auf den negativen Ionen sitzenden Ladungen sehr nahe

<sup>1)</sup> C. r. 149, 654 (1909); Ann. d. Ph. (9) 7, 129 (1917).  
<sup>2)</sup> Phil. Mag. 25, 475 (1913); s. a. K. F. Herzfeld, Ph. Z. 21, 28 (1920).

an die positiv geladene Metalloberfläche heranzurücken, und zwar, wie eine leichte Rechnung zeigt, die meisten viel näher als auf einen Abstand von  $10^{-8}$  cm. Das ist aber offenbar unmöglich, da  $10^{-8}$  cm die Größenordnung des Ionenradius ist<sup>1)</sup>. Außerdem darf man bei diesem Abstand natürlich nicht mehr mit der Dielektrizitätskonstante des Wassers  $D$  rechnen, sondern eher mit der der Ionen  $d$ , was ebenfalls eine Verkleinerung der Kapazität bedingt. Bei Berücksichtigung dieser Umstände kommt man, wie mir scheint, zwanglos zu folgender Theorie.

### III. Die Adsorptionstheorie der elektrolytischen Doppelschicht.

Wäre die Temperatur so tief, daß wir die Wirkung der Wärmebewegung vernachlässigen könnten, so würde die Helmholtz'sche Theorie zu Recht bestehen. Sämtliche überschüssigen negativen Ionen würden an der Grenzfläche sitzen. Steigern wir jetzt die Temperatur, so wird sich ein Teil von ihnen infolge der molekularen Wärmebewegung von der Grenzfläche losreißen und entsprechend den Gesetzen der diffusen Doppelschicht in der Lösung verteilen. Dementsprechend idealisieren wir die gesamte Doppelschicht folgendermaßen: Die positive Belegung sitzt flächenhaft mit überall gleicher Dichte verteilt in der Metalloberfläche, Ladung  $+\eta_0$  pro  $\text{cm}^2$ . Die entsprechende negative Ladung der Lösung sitzt zum Teil ebenfalls als homogene flächenhafte Belegung auf einer

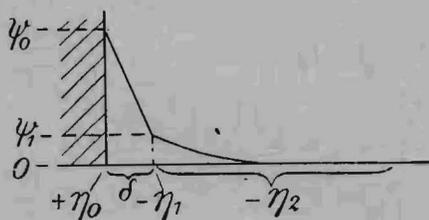


Fig. 3.

zur Grenzfläche parallelen Ebene im Abstände  $\delta$  (mittlerer Ionenradius),  $-\eta_1$  Ladung pro  $\text{cm}^2$ , Potential  $\psi_1$ . Der Rest sitzt diffus als kontinuierliche räumliche Ladung in der Lösung mit nach dem Innern der Lösung zu asymptotisch bis auf Null abnehmender Dichte,  $-\eta_2$  gesamte in einer Säule vom Querschnitt ein  $\text{cm}^2$  enthaltene Ladung, Potential im Innern der Lösung Null. Es ist  $\eta_0 = \eta_1 + \eta_2$ . Potentialverlauf und Ladungsverteilung s. Fig. 3 (Erläuterung bei Fig. 1).

Dieses Bild<sup>2)</sup> trägt zugleich der Erfahrung Rechnung, daß einerseits die direkten Messungen der Doppelschichtkapazität für die Helmholtz'sche Theorie sprechen, während andererseits die Exi-

stenz der elektrokinetischen Erscheinungen zeigt, daß ein Teil der negativen Belegung gegen die Grenzfläche verschiebbar ist.

Das eigentliche Problem besteht nun darin, festzustellen, wie sich die negative Ladung auf diese beiden Belegungen, die flächenhafte des molekularen Kondensators und die räumliche der diffusen Doppelschicht, verteilt, wie groß  $\eta_1$ ,  $\psi_1$  und auch  $\eta_0$  sind.

Wir können zunächst sofort zwei Beziehungen hinschreiben, die unsern Formeln (1a) und (2a) entsprechen, nämlich:

$$\eta_0 = \frac{d}{4\pi\delta}(\psi_0 - \psi_1) \dots \dots \dots (1)$$

$$\eta_2 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} \frac{c}{15} \left( e^{\frac{F\psi_1}{RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \right) \dots (2)$$

Dabei ist  $c = 18C$  die Konzentration in Molenbrüchen (Molekulargewicht des Wassers gleich 18 gesetzt). Wir machen hier einen Fehler, indem wir in beiden Gleichungen dasselbe  $\psi_1$  setzen. Denn in (1) bedeutet  $\psi_1$  den in der ersten (von der Grenzfläche aus gezählten) Molekularschicht der Lösung herrschenden Wert des elektrischen Potentials, in (2) aber den in der zweiten. Wir werden später (S. 513) sehen, wie dieser Fehler nötigenfalls zu korrigieren ist, daß er aber in den meisten Fällen klein ist. Diese beiden Gleichungen bestimmen aber  $\psi_1$  noch nicht. Wir können  $\psi_1$  im Gegenteil noch beliebig wählen, dann geben uns (1) und (2) die zugehörigen Werte von  $\eta_0$  und  $\eta_2$  und damit  $\eta_1 = \eta_0 - \eta_2$ .

Es muß also noch eine dritte Beziehung zwischen diesen Größen bestehen. Diese erhalten wir, wenn wir bedenken, daß  $\eta_1$  durch die Kräfte bestimmt ist, die die Ionen an der Grenzfläche festhalten.

Es ist, wenn wir mit  $\epsilon = \frac{F}{N}$  die Ladung eines einzelnen Ions und mit  $n_+$  resp.  $n_-$  die Zahl der an der Grenzfläche adsorbierten positiven resp. negativen Ionen pro  $\text{cm}^2$  bezeichnen,

$$\eta_1 = \epsilon(n_- - n_+).$$

$n_+$  und  $n_-$  sind aber nach dem Boltzmann'schen e-Satz bestimmt durch die Arbeit  $\varphi = \varphi_+ + \epsilon\psi_1$  resp.  $\varphi_- - \epsilon\psi_1$ , die nötig ist, um ein positives resp. negatives Ion an die Grenzfläche heranzubringen. Dabei ist  $\varphi_+$  resp.  $\varphi_-$  das gewöhnliche von den Molekularkräften herrührende spezifische Adsorptionspotential, das für  $\psi_1 = 0$  allein vorhanden ist. Wir nehmen idealisierend an, daß  $\varphi_+$  und  $\varphi_-$  nur für die erste der Metalloberfläche anliegende Molekularschicht von Null verschieden sind. Die Aufgabe, die Anzahl der Ionen pro  $\text{cm}^2$  Grenzfläche aus  $\varphi$  zu berechnen, ist dann genau die gleiche, wie sie durch die (Langmuir'sche) Adsorptionstheorie gelöst wird. Wir gewinnen die Lösung auf folgendem Wege. Wir betrachten ganz allgemein das Adsorptionsgleichgewicht, das sich an der Grenzfläche einer Lösung einstellt. Es sei

<sup>1)</sup> Gouy hat dies bereits bemerkt, jedoch ohne die Theorie verbessern zu können.

<sup>2)</sup> Wie sich bei einem Gespräch herausstellte, waren auch die Herren M. Volmer und Cassel unabhängig zu diesem Bilde der Doppelschicht gelangt.

$\varphi$  die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Molekül des gelösten Stoffes aus dem Innern der Lösung in die Grenzfläche zu bringen. Ferner sei im Gleichgewicht  $n_1$  die Zahl der adsorbierten Moleküle pro  $\text{cm}^2$  Grenzfläche,  $n_2$  die Zahl der gelösten Moleküle pro  $\text{cm}^3$ .  $z_1$  resp.  $z_2$  sei die Anzahl gelöster Moleküle, die maximal auf  $1 \text{ cm}^2$  Grenzfläche resp. in  $1 \text{ cm}^3$  Lösung Platz haben. Wir greifen ein Molekül des gelösten Stoffes heraus und verfolgen es lange Zeit auf seinem Wege. Es wird sich den Bruchteil  $w_1$  dieser Zeit an der Grenzfläche, den Bruchteil  $w_2$  in der Lösung aufhalten. Wäre  $\varphi = 0$ , so würde  $w_1 : w_2$  sich einfach wie die Zahlen der noch freien Plätze in Grenzfläche und Lösung verhalten, d. h. es würde

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{z_1 - n_1}{z_2 - n_2}$$

sein. Ist  $\varphi$  nicht gleich Null, so ist dieser Ausdruck nach Boltzmann noch mit dem Faktor  $e^{-\frac{\varphi}{kT}}$  ( $k$  ist die Boltzmannsche Konstante  $\frac{R}{N}$ ) zu multiplizieren. Also

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{z_1 - n_1}{z_2 - n_2} e^{-\frac{\varphi}{kT}} = \frac{n_1}{n_2},$$

denn da  $\frac{w_1}{w_2}$  für alle Moleküle den gleichen Zahlenwert hat, so ist, wenn wir nicht ein Molekül eine lange Zeit hindurch, sondern alle Moleküle in einem bestimmten Moment betrachten,  $\frac{n_1}{n_2} = \frac{w_1}{w_2}$ . Ist die Lösung verdünnt, so können wir  $n_2$  gegen  $z_2$  vernachlässigen. Lösen wir die Gleichung, nachdem wir  $z_2 - n_2$  durch  $z_2$  ersetzt haben, nach  $n_1$  auf, so ergibt sich:

$$n_1 = \frac{z_1}{1 + \frac{z_2}{n_2} e^{\frac{\varphi}{kT}}}$$

Nun ist  $\frac{n_2}{z_2} \sim c$ , dem Molenbruch des gelösten Stoffes. Der Proportionalitätsfaktor wird von der Größenordnung 1 sein. Wir setzen ihn im folgenden gleich 1, seine Beibehaltung würde nichts Wesentliches an unsern Formeln ändern. Wir ersetzen also  $\frac{z_2}{n_2}$  durch  $\frac{1}{c}$ . Für ein positives resp. negatives Ion ist  $\varphi = \varphi_+ + \varepsilon\psi_1$  resp.  $\varphi_- - \varepsilon\psi_1$ . Damit erhalten wir

$$n_+ = \frac{z_1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_+ + \varepsilon\psi_1}{kT}}}, \quad n_- = \frac{z_1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_- - \varepsilon\psi_1}{kT}}}$$

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \varepsilon(n_- - n_+) \\ &= \varepsilon z_1 \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_- - \varepsilon\psi_1}{kT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\varphi_+ + \varepsilon\psi_1}{kT}}} \right) \end{aligned}$$

Dabei ist  $z_1$  für beide Ionenarten als gleich angenommen.

Nun muß aber noch auf einen Punkt etwas näher eingegangen werden. Wir haben so getan, als ob beide Ionenarten unabhängig voneinander adsorbiert würden, d. h. als ob die positiven Ionen den negativen keine freien Plätze an der Oberfläche wegnehmen würden und umgekehrt. Das wird, falls es sich um die Adsorption an einem heteropolaren Stoff, etwa an Glas, handelt, berechtigt sein. Dagegen wird es für den Fall einer Metalloberfläche nicht zutreffen. Würden immer gleichviel positive und negative Ionen adsorbiert werden (was in Wirklichkeit nicht möglich ist, weil dann  $\eta_1 = 0$  wäre), so müßte man die 1 im Nenner der Adsorptionsformel durch 2 ersetzen. Richtig wird ein Wert zwischen 1 und 2 sein. Nun ist es, falls nur wenig Ionen adsorbiert sind, gleichgültig, ob ich 1 oder 2 setze, da beides dann gegen den zweiten Summanden zu vernachlässigen ist. Wenn aber viel Ionen adsorbiert sind, werden  $n_+$  und  $n_-$  nicht sehr verschieden sein können, weil sonst die  $\eta_1$  und damit  $\psi_0$  extrem groß werden würden. Wir werden also keinen großen Fehler machen, wenn wir bei einer Metalloberfläche den Wert 2 schreiben.

Führen wir schließlich noch statt der molekularen Größen die molaren ein und bezeichnen mit  $Z$  die Anzahl Mole eines Ions, die maximal an  $1 \text{ cm}^2$  Grenzfläche adsorbiert werden kann, mit  $\Phi_+$  resp.  $\Phi_-$  die Adsorptionspotentiale pro Mol, so erhalten wir unsere dritte Beziehung zwischen  $\eta_1$  und  $\psi_1$  in der Form:

$$\eta_1 = FZ \left( \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_- - F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_+ + F\psi_1}{RT}}} \right) \quad (3)$$

Falls es sich um die Grenzfläche eines heteropolaren Stoffes handelt, ist die 2 im Nenner durch 1 zu ersetzen. Da diese Formel resp. ihr physikalischer Inhalt das eigentlich charakteristische für die hier entwickelte Theorie ist, möchte ich sie als Adsorptionstheorie der elektrolytischen Doppelschicht bezeichnen.

Wenn wir noch die Beziehung:

$$\eta_0 = \eta_1 + \eta_2 \dots \dots \dots (4)$$

hinzunehmen, haben wir jetzt die 4 Gleichungen (1), (2), (3a) und (4) zur Bestimmung der 4 Unbekannten  $\psi_1, \eta_0, \eta_1$  und  $\eta_2$ .

#### IV. Die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht.

a) Ohne Berücksichtigung der spezifischen Adsorption.

Wir behandeln zunächst das Problem der Kapazität der Doppelschicht, wenn keine spezifische Adsorption da ist, d. h. wir setzen  $\Phi_- = \Phi_+ = 0$ . Formel (3) wird dann:

$$\eta_1 = FZ \left( \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{F\psi_0}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{F\psi_1}{RT}}} \right) \dots (3a)$$

Als bekannt sind dann anzusehen:  $\psi_0$ , die thermodynamisch festgelegte Potentialdifferenz zwischen dem Innern der Lösung und dem Innern des Metalls, ferner die Kapazität des molekularen Kondensators  $\frac{d}{4\pi\delta}$  und schließlich  $Z$ . Die beiden

letzten Größen sind allerdings in Wirklichkeit nur ihrer Größenordnung nach bekannt, ihr genauer Wert ist aus den Messungen zu entnehmen.

Zur Berechnung von  $\psi_1$  setzt man die durch (1), (2) und (3a) gegebenen Werte von  $\eta_0$ ,  $\eta_2$  und  $\eta_1$  in Gleichung (4) ein und erhält so eine Gleichung für  $\psi_1$ , die wir als Grundgleichung (5a) bezeichnen wollen. Einsetzen des aus dieser Gleichung errechneten Wertes für  $\psi_1$  in (1) ergibt  $\eta_0$  und damit die gesamte Kapazität der Doppelschicht  $K = \frac{\eta_0}{\psi_0}$ .

Die Grundgleichung lautet:

$$\underbrace{\frac{d}{4\pi\delta}(\psi_0 - \psi_1)}_{\eta_0} = \underbrace{FZ \left( \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-\frac{F\psi_1}{RT}}} \right)}_{\eta_1} + \underbrace{\sqrt{\frac{DRT}{2\pi} \frac{c}{18}} \left( e^{\frac{F\psi_1}{RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \right)}_{\eta_2} \quad (5a)$$

Beachten wir zunächst die Abhängigkeit von der Konzentration  $c$ .  $\eta_2$  ist proportional  $\sqrt{c}$ ,  $\eta_1$  bei kleiner Konzentration proportional  $c$ . Mit abnehmender Konzentration wird also  $\eta_1$  gegen  $\eta_2$  verschwinden, der diffuse Teil der Belegung wird immer mehr gegen den elektrisch adsorbierten Teil überwiegen. Gleichzeitig wird  $\eta_2$  selbst immer kleiner werden, also auch  $\psi_0 - \psi_1$ , und der Wert von  $\psi_1$  wird sich immer mehr  $\psi_0$  nähern. Bei unendlicher Verdünnung gilt streng die Theorie der diffusen Doppelschicht. Umgekehrt wird bei wachsenden Konzentrationen — allerdings nur bis zu einer gewissen Grenze, weil die Aufnahmefähigkeit der adsorbierten Schicht begrenzt ist —  $\eta_1$  gegen  $\eta_2$  wachsen und  $\psi_0 - \psi_1$  immer größer, also  $\psi_1$  immer kleiner werden. Dieser Sachverhalt ist auch der Grund dafür, daß Formel (2) für die diffuse Schicht hier bis zu großen Werten von  $\psi_0$  und  $c$  anwendbar bleibt, während wir in Absatz II festgestellt hatten, daß die entsprechende Formel (2a) wegen ihres beschränkten Gültigkeitsbereiches praktisch fast wertlos ist. Denn damit die bei ihrer Ableitung zugrunde gelegten Gesetze der verdün-

ten Lösungen gültig bleiben, darf die Konzentration eines Ions an keiner Stelle größer als höchstens von der Größenordnung  $10^{-3}$  Mol pro  $\text{cm}^3$  werden. Nun ist der Maximalwert der Konzentration eines Ions in II.  $Ce^{\pm \frac{F\psi_0}{RT}}$ , hier dagegen  $\frac{c}{18} e^{\pm \frac{F\psi_1}{RT}}$

(wobei  $C = \frac{c}{18}$  die Konzentration im Innern der Lösung ist). Wie wir aber eben gesehen haben, ist bei großen Werten von  $c$  der Wert von  $\psi_1$  sehr klein und nur bei sehr kleinen  $c$ -Werten  $\psi_1$  groß, so daß bei den normalerweise vorkommenden  $\psi_0$ -Werten von der Größenordnung 1 V unsere Formel 2 von sehr kleinen Konzentrationen bis zu solchen von über 1 Mol pro Liter anwendbar bleibt und erst bei noch höheren Konzentrationen durch Formel (2') des Anhangs zu ersetzen ist.

Bei der Verwertung der Grundformel zu zahlenmäßigen Rechnungen ist es bequemer, nicht den zu einem bestimmten Wert von  $\psi_0$  gehörigen Wert von  $\psi_1$  auszurechnen, sondern umgekehrt von einem bestimmten Wert von  $\psi_1$  resp.  $\frac{F\psi_1}{RT}$  aus-

zugehen und den dazu gehörigen Wert von  $\psi_0$  auszurechnen. Außerdem kann man durch geeignete Näherungsberechnungen die Grundformel oft stark vereinfachen. So kann man für kleine Werte von  $c$  und  $\psi_1$  in der Formel für  $\eta_1$  die 2 im Nenner vernachlässigen — was physikalisch bedeutet, daß man das gegenseitige Platzwegnehmen der elektrisch adsorbierten Ionen nicht berücksichtigt. Man erhält dann

$$\eta_1 = FZc \left( e^{\frac{F\psi_1}{RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \right).$$

Z. B. für eine  $\frac{1}{2}$  n-Lösung und  $\psi_1 = \frac{1}{40}$  V ist  $c = 9 \cdot 10^{-3}$  und  $\frac{F\psi_1}{RT} = 1$ ; der Fehler der vereinfachten Formel beträgt in diesem Falle 5%. Ist ferner  $\psi_1$  so klein (unter  $\frac{1}{100}$  V), daß  $\frac{F\psi_1}{RT}$  klein gegen 1 ist, so kann man die e-Potenzen entwickeln und mit dem ersten Gliede abbrechen. Dann erhält die Grundformel die Gestalt:

$$\frac{d}{4\pi\delta}(\psi_0 - \psi_1) = \left( 2FZc + \sqrt{\frac{DRT}{2\pi} \frac{c}{18}} \right) \frac{F\psi_1}{RT},$$

ist also eine einfache lineare Gleichung für  $\psi_1$ .

Um einen Überblick über die zu erwartenden Werte von  $\psi_1$  und  $K = \frac{\eta_0}{\psi_0}$  zu geben, seien einige Zahlenbeispiele angeführt. Wir müssen zu diesem Zwecke für  $K_0 = \frac{d}{4\pi\delta}$  und  $Z$  bestimmte Zahlenwerte annehmen. Die Größe von  $K_0$  kennen wir für die Elektrode Hg/1 n-KNO<sub>3</sub>, aq recht genau aus den Messungen von Krüger und Krumreich<sup>1)</sup>. Sie

<sup>1)</sup> Z. EL.Ch. 19, 617 (1913).

finden, daß die Elektrocapillarkurve in diesem Falle recht genau eine Parabel ist. Das bedeutet, daß die Kapazität K der Doppelschicht unabhängig vom Potential  $\psi_0$  ist. Also ist hier  $K = K_0$ , was auch, wie die folgenden Rechnungen zeigen, nach unserer Theorie zu erwarten ist. Krüger gibt für  $K_0$  den Wert 27 Mikrofarad =  $2,43 \cdot 10^7$  cm. Wir werden sehen, daß bei einer 1 n-Lösung der gefundene Wert von K noch 5 bis 6% kleiner ist, also  $K_0$ , und setzen rund  $K_0 = 2,6 \cdot 10^7$  cm. Den Wert von Z können wir nur der Größenordnung nach schätzen, doch kommt es glücklicherweise, wie wir weiter unten sehen werden, hier auf eine Zehnerpotenz gar nicht an. Wir setzen Z gleich der Zahl der Mole, die in der Seitenfläche eines 1 cm-Würfels Wasser enthalten sind, d. h.  $Z = 1,7 \cdot 10^{-9}$  Mol/cm<sup>2</sup>. Mit diesen Werten wird unsere vereinfachte Grundgleichung:

$$2,5 \cdot 10^7 (\psi_0 - \psi_1) = (9,82 \cdot 10^5 c + 1,322 \cdot 10^5 \sqrt{c}) 1,188 \cdot 10^4 \varphi_1$$

oder:

$$\frac{\psi_0}{\psi_1} = 1 + 4,66 \cdot 10^2 c + 0,624 \cdot 10^2 \sqrt{c}.$$

Aus zusammengehörigen Werten von  $\psi_1$  und  $\psi_0$  ergibt sich ohne weiteres  $K = \frac{\eta_0}{\psi_0}$ . Denn es ist

$$K_0 (\psi_0 - \psi_1) = \eta_0, \text{ also } K = \frac{\eta_0}{\psi_0} = K_0 \left( 1 - \frac{\psi_1}{\psi_0} \right).$$

K ist also um  $100 \frac{\psi_1}{\psi_0} \%$  kleiner als  $K_0$ . Die Tab. 1 ist mit den obigen Werten von  $K_0$  und Z für eine 1 n- und eine  $\frac{1}{100}$  n-Lösung berechnet.

Tabelle 1.

$\psi_1$	$\psi_0$	$100 \frac{\psi_1}{\psi_0}$	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$	Konz.
sehr klein	sehr klein	6,4	1,07	} 1 n
0,05	1,06	4,5	1,22	
sehr klein	sehr klein	56	0,108	} $\frac{1}{100}$ n
0,1	0,302	33	0,37	
0,15	0,914	16,4	0,87	

Tabelle 2.

$\psi_1$	$\psi_0$	$100 \frac{\psi_1}{\psi_0}$	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$	Konz.
sehr klein	sehr klein	12,4	0	} 1 n
0,08	1,05	7,7	0	
sehr klein	sehr klein	59	0	} $\frac{1}{100}$ n
0,11	0,291	38	0	
0,18	0,924	19,5	0	

Bei der 1 n-Lösung ist, wie oben behauptet, K nahezu konstant (von  $\psi_0 = 0$  bis  $\psi_0 = 1$  V) und um 6,4 bis 4,5% kleiner als  $K_0$ . Dagegen variiert bei der  $\frac{1}{100}$  n-Lösung K schon beträchtlich mit  $\psi_0$

und ist für kleine Potentialdifferenzen noch nicht halb so groß wie  $K_0$ . Die Elektrocapillarkurve wird also flacher verlaufen und keine Parabel mehr sein. Die letzte Spalte gibt an, wieviel von der in der Flüssigkeit liegenden negativen Ladung als Belegung des molekularen Kondensators gebunden

ist und wieviel diffus verteilt ist.  $\frac{\eta_1}{\eta_2} = 1$  bedeutet, daß beide Anteile gleich sind. Bei der 1 n-Lösung überwiegt der erste Teil etwas, bei der  $\frac{1}{100}$  n-Lösung der diffuse Anteil, doch sieht man, wie bei wachsender Potentialdifferenz der letztere immer mehr zurücktritt.

Wir haben nun für den eben behandelten Fall (reine elektrische Adsorption,  $\Phi_- = \Phi_+ = 0$ ) die Möglichkeit, den oben erwähnten Fehler abzuschätzen, den wir dadurch begangen haben, daß wir das elektrische Potential in der ersten und zweiten Molekülschicht gleichgesetzt haben, d. h. in Gleichung (2) denselben Wert von  $\psi_1$  eingesetzt haben wie in Gleichung (1) und (3). Wir können diesen Fall nämlich ohne diesen Fehler und einfacher so idealisieren, daß wir auch die erste Molekülschicht mit zur diffusen Schicht zählen, d. h.  $\eta_1 = 0$  setzen. Tabelle 2 gibt die unter dieser Annahme berechneten Werte. Die Abweichungen gegen Tabelle 1 sind nicht groß. Damit ist gleichzeitig auch unsere Behauptung bewiesen, daß es auf den genauen Wert von Z nicht ankommt, denn aus  $Z = 0$  folgt ebenfalls  $\eta_1 = 0$  und die Werte von Tabelle 2. Es wäre schließlich auch nicht schwierig, den obigen Fehler dadurch zu beseitigen, daß man in der Gleichung (2) für die diffuse Schicht statt  $\psi_1$  den Wert  $\psi_2$  des Potentials in der zweiten Molekülschicht einführt und unser Gleichungssystem durch eine weitere Gleichung  $\eta_2 = K' (\psi_1 - \psi_2)$  ergänzt, wobei  $K'$  die Kapazität des Kondensators zwischen erster und zweiter Molekülschicht ist. Da der Fehler aber nicht sehr ins Gewicht fällt, ist hiervon zunächst abgesehen worden, um soweit als möglich zu vereinfachen.

Es könnte als recht paradoxes Resultat erscheinen, daß z. B. bei einer 1 n-Lösung bei einer Potentialdifferenz von 1 V die Kapazität der Doppelschicht nur um 7,7% kleiner ist als die der reinen molekularen Doppelschicht, obwohl die ganze negative Ladung diffus verteilt ist. Das Resultat wird aber physikalisch sofort verständlich, wenn man bedenkt, daß die diffuse Schicht ja erst im Abstand  $\delta$  (mittlerer Ionenradius) von der Grenzfläche beginnt und der Dichteabfall in ihr bei hohen Konzentrationen und Potentialdifferenzen sehr steil ist, so daß die ganze negative Ladung in der Nähe der Ebene, in der sie beim molekularen Kondensator liegt, zusammengedrängt ist.

b) Berücksichtigung der spezifischen Adsorption.

Unsere Grundgleichung lautet, falls  $\Phi_-$  und  $\Phi_+$  nicht Null gesetzt werden, folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 K_0(\psi_0 - \psi_1) &= \\
 \eta_0 & \\
 &= FZ \left( \frac{I}{2 + \frac{I}{c} e^{\frac{\Phi_- - F\psi_1}{RT}}} - \frac{I}{2 + \frac{I}{c} e^{\frac{\Phi_+ + F\psi_1}{RT}}} \right) + \\
 &\quad \eta_1 \\
 &+ \sqrt{\frac{DRT}{2\pi 18}} c \left( e^{\frac{F\psi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{2RT}} \right) \\
 &\quad \eta_2
 \end{aligned} \quad (5)$$

Wir wollen nun einige Folgerungen aus dieser durch die Berücksichtigung der spezifischen Adsorption ergänzten Theorie für die Gestalt der Elektrocapillarkurve ziehen.

Ist zunächst  $\Phi_1 = \Phi_2$ , so bleibt die Elektrocapillarkurve symmetrisch, und ihr Maximum ( $\eta_0 = 0$ ) liegt beim absoluten Nullpunkt des Potentials ( $\psi_0 = 0$ )<sup>1)</sup>. Ist  $\Phi_1 = \Phi_2$  positiv, werden also die Ionen durch die spezifischen Adsorptionskräfte aus der Grenzfläche herausgetrieben, so wird gegenüber dem in III. behandelten Falle  $\Phi_+ = \Phi_- = 0$  der Wert von  $\eta_1$  und damit die Kapazität selbst verkleinert. Ist  $\Phi_1 = \Phi_2$  negativ, werden also die Ionen in der Grenzfläche angereichert, so wird umgekehrt  $\eta_1$  größer als in III. und die Werte der Kapazität zeigen kleinere Abweichungen von dem Maximalwert  $K_0$  als in III.

Ist  $\Phi_+ \neq \Phi_-$ , werden also die Ionen verschieden stark adsorbiert, so wird die Elektrocapillarkurve unsymmetrisch. Das Maximum ( $\eta_0 = 0$ ) entspricht nicht dem absoluten Nullpunkt des Potentials ( $\psi_0 = 0$ ), sondern es gelten beim Maximum ( $\eta_0 = 0$ ) wegen

$$K_0(\psi_0 - \psi_1) = \eta_0 = \eta_1 + \eta_2 = 0$$

die Beziehungen:

$$\psi_0 = \psi_1, \quad \eta_1 = -\eta_2.$$

Der Potentialabfall im molekularen Kondensator ist Null, die ganze Potentialdifferenz  $\varphi_0$  liegt in der diffusen Schicht. Die Ladung der positiven Belegung des molekularen Kondensators ist Null, die Ladung der negativen umgekehrt gleich der in der diffusen Schicht enthaltenen Ladung (s. Fig. 4).

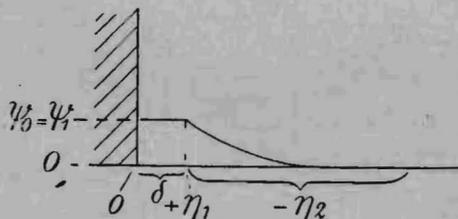


Fig. 4.

<sup>1)</sup> Dagegen wird natürlich der Wert der Oberflächenspannung im Maximum, d. h. die Höhe der Elektrocapillarkurve, von der Adsorbierbarkeit des Salzes abhängen.

Aus dem Verlauf der Elektrocapillarkurve sollte man  $\Phi_+$  und  $\Phi_-$  berechnen können. Da aber für die Unsymmetrie der Kurve auch die Verschiedenheit des Ionenradius  $\delta$  und vor allem der Dielektrizitätskonstanten  $d$  der positiven und negativen Ionen eine wesentliche Rolle spielt, während hier  $\delta$  und  $d$  für beide Ionen gleich gesetzt würde, soll hierauf in einer späteren Arbeit eingegangen werden. Es sei nur kurz darauf hingewiesen, daß die von Gouy (l. c.) gefundene Tatsache, daß die Kapazität im allgemeinen von dem positiven Ast der Elektrocapillarkurve, wo mehr negative Ionen adsorbiert werden, zum negativen Ast hin, wo mehr positive Ionen adsorbiert werden, stetig abnimmt, offenbar daher rührt, daß die Elektronen in den negativ geladenen Ionen leichter verschieblich sind als in den positiv geladenen und somit die Abnahme der Kapazität durch die Abnahme von  $d$  verursacht wird.

Schließlich sei noch bemerkt, daß es, falls die beiden Ionenarten sehr verschieden stark adsorbiert werden, es leicht vorkommen kann, daß  $\psi_0$  und  $\psi_1$  verschiedenes Vorzeichen haben (s. Fig. 5).

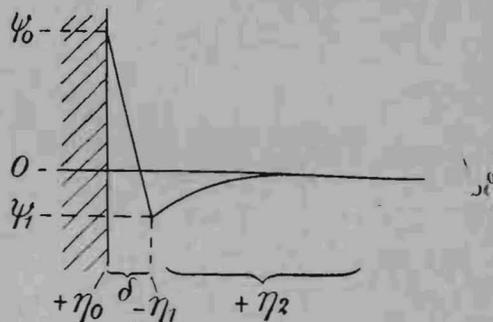


Fig. 5.

## V. Elektrokinetisches Potential ( $\zeta$ -Potential von Freundlich).

Bewegt sich die Lösung relativ zur Grenzfläche, so werden die der Grenzfläche direkt benachbarten Molekülschichten an ihr festhaften und die Bewegung der Lösung nicht mitmachen. Der Wert des Potentials auf der Ebene, welche die bewegten von den festhaftenden Schichten trennt, ist das elektrokinetische  $\zeta$ -Potential. Da mindestens die erste der Grenzfläche anliegende Molekülschicht an ihr festhaftet, ist  $\psi_1$  mindestens so groß wie  $\zeta$ . Möglicherweise ist  $\psi_1$  größer als  $\zeta$ , wenn nämlich mehrere Schichten festhaften. Nun handelt es sich bei den elektrokinetischen Erscheinungen stets um extrem verdünnte Lösungen (Mikromol bis Millimol pro Liter), bei denen sich  $\psi$  auf einer Strecke von  $10^{-8}$  cm noch nicht sehr stark ändert. Für diesen Fall werden wir also keinen großen Fehler begehen, wenn wir das  $\zeta$ -Potential einfach mit  $\psi_1$  identifizieren, was im folgenden stets geschehen soll.

Unsere Grundgleichung gibt uns dann den Absolutwert  $\psi_1$  für alle (nicht zu hohen) Konzen-

trationen. Ist  $c$  unendlich klein, so wird auch hier  $\eta_1 = 0$ ,  $\eta_2 = 0$  und  $\psi_1 = \psi_0$ . Solch hohe Verdünnungen sind aber praktisch kaum erreichbar. In Wirklichkeit sind die meisten Messungen bei Konzentrationen ausgeführt, bei denen  $\eta_2 \ll \eta_1$ , d. h. die Ladung der Lösung zum größten Teil in der Adsorptionsschicht sitzt. Kann man  $\eta_2$  neben  $\eta_1$  vernachlässigen, so hat man für  $\psi_1$  die Gleichung:  $K_0(\psi_0 - \psi_1) =$

$$= FZ \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_- - F\psi_1}{RT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_+ + F\psi_1}{RT}}} \right).$$

Diese Gleichung ist in  $c$  quadratisch, es wird also die Kurve für  $\psi_1$  als Funktion von  $c$  aufgetragen ein Maximum oder Minimum zeigen. Das ist auch tatsächlich in vielen Fällen beobachtet worden. Auflösung der Gleichung nach  $c$  ergibt für den Wert der Konzentration, bei dem  $\psi_1$  ein Extremum ist,

$$c_m = e^{\frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2RT}} = e^{-\frac{Q}{2RT}},$$

falls wir mit  $Q$  die Adsorptionswärme von einem Mol Salz bezeichnen. Direkte Messungen von  $Q$  würden also eine gute Prüfung der Theorie gestatten. Aber auch der Extremwert von  $\psi_1$  hat eine einfache physikalische Bedeutung. Würde  $F\psi_1$  den Wert  $\frac{1}{2}(\Phi_- - \Phi_+)$  annehmen, so würde die rechte Seite der Gleichung Null werden, weil

$$\Phi_- - F\psi_1 = \Phi_+ + F\psi_1 = \frac{1}{2}(\Phi_+ - \Phi_-) = F\bar{\psi}_1$$

und infolgedessen die Ladung  $\eta_0 = \eta_1 = 0$  werden würde.  $\psi_1$  kann also den Wert  $\bar{\psi}_1$  nicht annehmen. Andererseits kann  $\psi_1$ , falls  $|\Phi_- - \Phi_+|$  groß ist, nicht sehr verschieden von  $\bar{\psi}_1$  sein, weil die Ladung sonst zu groß werden würde, wie zahlenmäßige Überschlagsrechnungen zeigen. Es liegt also, schon um die Gleichung symmetrischer zu machen, nahe,  $\psi_1 = \bar{\psi}_1 + \psi_1'$  zu setzen. Tun wir dies und nehmen wir ferner  $\frac{F\psi_1'}{RT} \ll 1$  an, so daß wir die  $e$ -Potenzen entwickeln und mit dem linearen Gliede abbrechen können, so nimmt unsere Gleichung nach einfacher Umformung die Gestalt an:

$$\psi_1' = \left( 2 + \frac{c}{c_m} + \frac{c_m}{c} \right) \frac{RTK_0}{2Z_0F^2} (\psi_0 - \psi_1).$$

Mit den oben benutzten Zahlenwerten wird

$$\frac{RTK_0}{2Z_0F^2} = 2,2 \cdot 10^{-8} = K.$$

Ferner ist beim Maximum  $c = c_m$ , also

$$\psi_1' = 4 \cdot 2,2 \cdot 10^{-8} (\psi_0 - \psi_1) = 8,8 \cdot 10^{-8} (\psi_0 - \psi_1).$$

Da  $(\psi_0 - \psi_1)$  höchstens etwa 1 V ist, ist beim Maximum  $\psi_1'$  höchstens einige Millivolt, d. h.  $\psi_1 = \bar{\psi}_1 + \psi_1'$  nahezu  $\bar{\psi}_1$ . Wir haben so die Möglichkeit, aus den Werten der Konzentration und des  $\zeta$ -Potentials beim Maximum, die Adsorptions-

potentiale  $\Phi_+$  und  $\Phi_-$  einzeln zu berechnen; nach den Formeln:

$$\Phi_- + \Phi_+ = 2RT \ln c_m$$

$$\Phi_- - \Phi_+ = 2F(\psi_1)_m \sim 2F\bar{\psi}_1.$$

Die an Glascapillaren mit verschiedenen Salzen gemessenen Werte liegen um einige Zehntel Millimol im Liter für  $c_m$  (d. h.  $c_m$  einige  $10^{-6}$ ) und um einige Hundertstel Volt für  $\bar{\psi}_1$ . Daraus folgen Adsorptionspotentiale von 10000 bis 15000 cal pro Äquivalent.

Ob die  $\zeta$ - $c$ -Kurve ein Maximum oder Minimum hat, hängt vom Vorzeichen von  $(\psi_0 - \bar{\psi}_1)$  ab. Denn es ist beim Extremum:

$$\frac{d^2\psi_1}{dc^2} = (\psi_0 - \bar{\psi}_1) \frac{2K}{\left(\frac{c}{c_m}\right)^3} \frac{1}{1 + 4K},$$

wobei wieder  $\bar{\psi}_1$  für  $(\psi_1)_m$  gesetzt ist. Ist also z. B.  $\psi_0$  negativ, wie bei Glas, so ist, falls

$|\bar{\psi}_2| < |\psi_0|$  ist,  $(\psi_0 - \bar{\psi}_2)$  und  $\frac{d^2\psi_2}{dc^2}$  ebenfalls

negativ und die  $\zeta$ - $c$ -Kurve besitzt ein Maximum. Erst wenn  $|\bar{\psi}_1| > |\psi_0|$  und  $\bar{\psi}_1$  ebenfalls negativ ist, d. h. die negativen Ionen sehr viel stärker adsorbiert werden als die positiven, wird  $(\psi_0 - \bar{\psi}_1)$  positiv und die  $\zeta$ - $c$ -Kurve zeigt ein Minimum.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die Vorzeichen des thermodynamischen Potentials  $\psi_0$  und des  $\zeta$ -Potentials  $\psi_1$  voneinander unabhängig sind, was bereits Freundlich stets hervorgehoben und auch qualitativ in ähnlicher Weise wie oben gedeutet hat.

Für eine Berechnung des Kurvenverlaufs in größerer Entfernung vom Maximum muß man natürlich auf die Grundgleichung zurückgreifen und darf dann im allgemeinen auch  $\eta_2$  nicht mehr vernachlässigen.

### Schluß und Zusammenfassung.

Es ist im vorstehenden versucht worden, Klarheit über die Konstitution der elektrolytischen Doppelschicht zu gewinnen. Es wurde angenommen, daß die Doppelschicht idealisierend durch einen Kondensator ersetzt werden kann, dessen eine in der Oberfläche des festen Stoffes liegende Belegung durch eine flächenhaft und homogen verteilte Ladung gebildet wird, während die andere in der Lösung liegende Belegung durch eine homogene flächenhafte Ladung und daran anschließend eine räumliche Ladung mit nach dem Innern der Lösung zu abnehmender Dichte gebildet wird. Auf Grund dieses Bildes wurde die Grundgleichung (5) abgeleitet, welche die Theorien der Polarisationskapazität, der Elektrocapillarkurve und des elektrokinetischen Potentials einheitlich zusammenfassen soll. Es ist klar, daß dieses Ziel nur durch starke Idealisierung und Vereinfachung erreicht werden konnte. Es wurde nur ein binäres einwertiges Salz behandelt, es wurden Radius  $\delta$ , Dielektrizitäts-

konstante  $d$  und Zahl  $z$  der verfügbaren Plätze pro  $\text{cm}^2$  Grenzfläche für beide Ionen gleichgesetzt, es wurde das elektrische Potential  $\psi_1$  in der ersten und zweiten Molekülschicht gleich gesetzt, es wurde angenommen, daß die spezifischen Adsorptionskräfte nur über eine Molekülschicht reichen und, was nicht besonders betont wurde, das Adsorptionspotential  $\Phi$  von der Zahl der adsorbierten Ionen unabhängig ist. Es scheint mir aber einerseits, daß es jetzt leicht sein wird, allen diesen Vernachlässigungen auf dem hier eingeschlagenen Wege Rechnung zu tragen und die Theorie zu verbessern und zu verallgemeinern. Und es scheint mir andererseits, daß die Theorie schon in ihrer jetzigen primitiven Form dem bisher bekannten Tatsachenkomplex in großen Zügen richtig wiedergibt. Sie deutet vor allem die Tatsachen, daß

1. die Polarisationskapazität nahezu gleich der Kapazität des molekularen Kondensators ist, obwohl der überwiegende Teil der Ladung der Lösung diffus verteilt ist,

2. das elektrokinetische Potential viel kleiner ist als das Nernstsche thermodynamische Potential und sogar entgegengesetztes Vorzeichen haben kann, und

3. gibt die Theorie die Möglichkeit, näherungsweise auch quantitativ, die Abhängigkeit der Gestalt der Elektrocappillarkurve und des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration des Salzes und den Adsorptionspotentialen der beiden Ionen zu überschauen, und umgekehrt aus den Messungen die ungefähre Größe der Adsorptionspotentiale zu berechnen.

#### Anhang.

Formel (2a) läßt sich kurz folgendermaßen ableiten:

Wir legen in die als eben vorausgesetzte Grenzfläche Metall=Lösung die  $x$ - $y$ -Ebene eines kartesischen Koordinatensystems, dessen positive  $z$ -Achse in die Lösung zeigt. Das Potential  $\psi$  und die Dichte  $\rho$  der positiven Elektrizität hängen dann nur von der  $z$ -Koordinate ab. Sie sind verbunden durch die Gleichung:

$$\Delta\psi = \frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{4\pi}{D}\rho \dots (6)$$

Für  $z = \infty$  ist  $\psi = 0$ ,  $\frac{d\psi}{dz} = 0$ ,  $\rho = 0$ , für  $z = 0$

ist  $\psi = \psi_0$ ,  $\frac{d\psi}{dz} = -\frac{4\pi}{D}\eta_0$ , falls  $\eta_0$  wieder die Flächendichte der Elektrizität an der Grenzfläche ist (zu derselben Gleichung gelangt man, wenn man

die in einer zur  $z$ -Achse parallelen Säule vom Querschnitt Eins enthaltene Elektrizitätsmenge

$$-\eta_0 = \int_0^\infty \rho dz$$

mit Hilfe von Gleichung (6) ausrechnet).

Um  $\frac{d\psi}{dz}$  zu erhalten, multiplizieren wir (6) auf beiden Seiten mit  $\frac{d\psi}{dz} dz$  und integrieren von  $z = 0$  bis  $z = \infty$ . Dies ergibt:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 \Big|_0^\infty = -\frac{4\pi}{D} \int_{\psi_0}^0 \rho d\psi,$$

$$\left( \frac{d\psi}{dz} \right)_0 = \sqrt{\frac{8\pi}{D} \int_{\psi_0}^0 \rho d\psi}.$$

Also:

$$\eta_0 = -\frac{D}{4\pi} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)_0 = -\sqrt{\frac{D}{2\pi} \int_{\psi_0}^0 \rho d\psi}.$$

Bezeichnen wir mit  $C_+$  resp.  $C_-$  die Konzentration der positiven resp. negativen Ionen in Mol pro Volumeinheit, so ist für  $z = \infty$ :  $C_+ = C_- = C_\infty$ , für beliebiges  $z$  nach Boltzmann:

$$C_+ = C_\infty e^{-\frac{F\psi}{RT}}, \quad C_- = C_\infty e^{+\frac{F\psi}{RT}},$$

$$\rho = F(C_+ - C_-) = FC_\infty \left( e^{-\frac{F\psi}{RT}} - e^{\frac{F\psi}{RT}} \right).$$

Eingesetzt in obigen Ausdruck für  $\eta_0$  und ausintegriert ergibt nach einfacher Umformung (2a).

Wie man sieht, ist  $\int \rho d\psi$  nur dann einfach auszuwerten, wenn  $\rho$  eine Funktion von  $\psi$  allein ist und nicht noch explizit von  $z$  abhängt. Das ist wohl der Grund dafür, weshalb es bisher noch nicht gelungen, die spez. Adsorption der Ionen in der Theorie zu berücksichtigen, während die oben ausgeführte Theorie diese Schwierigkeit durch idealisierende Annahmen umgeht.

Dagegen ist es leicht, statt der Gasgesetze für den osmotischen Druck die Gesetze der idealen konzentrierten Lösungen (gefärbte Moleküle!) einzuführen. Unter dieser Annahme ergibt sich

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi 18}} \sqrt{\ln \left[ 1 + \frac{c}{(1+c)^2} \left( e^{\frac{F\psi_0}{RT}} - e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \right)^2 \right]}, \quad (2')$$

welche Formel, falls der zweite Summand in der eckigen Klammer klein gegen 1 ist, in (2a) übergeht.

(Eingegangen: 21. August 1924.)