

*5. Ueber die thermodynamische Theorie  
der Potentialdifferenz zwischen Metallen und voll-  
ständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und  
über eine elektrische Methode zur Erforschung der  
Molecularkräfte; von A. Einstein.*

---

§ 1. Eine hypothetische Erweiterung des zweiten Hauptsatzes  
der mechanischen Wärmetheorie.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie kann auf solche physikalische Systeme Anwendung finden, die im stande sind, mit beliebiger Annäherung umkehrbare Kreisprocesse zu durchlaufen. Gemäss der Herleitung dieses Satzes aus der Unmöglichkeit der Verwandlung latenter Wärme in mechanische Energie, ist hierbei notwendige Voraussetzung, dass jene Processe realisirbar seien. Bei einer wichtigen Anwendung der mechanischen Wärmetheorie ist es aber zweifelhaft, ob dieses Postulat erfüllt ist, nämlich bei der Vermischung zweier oder mehrerer Gase mit Hülfe von semipermeablen Wänden. Auf der Voraussetzung der Realisirbarkeit dieses Vorganges basirt die thermodynamische Theorie der Dissociation der Gase und die Theorie der verdünnten Lösungen.

Die einzuführende Voraussetzung ist bekanntlich folgende: Zu je zwei Gasen  $A$  und  $B$  sind zwei Scheidewände herstellbar, sodass die eine durchlässig für  $A$ , nicht aber für  $B$ , die andere durchlässig für  $B$ , nicht aber für  $A$  ist. Besteht die Mischung aus mehreren Componenten, so gestaltet sich diese Voraussetzung noch complicirter und unwahrscheinlicher. Da nun die Erfahrung die Resultate der Theorie vollständig bestätigt hat, trotzdem wir mit Processen operirt haben, deren Realisirbarkeit wohl bezweifelt werden kann, so erhebt sich die Frage, ob nicht vielleicht der zweite Hauptsatz auf ideale Processe gewisser Art angewendet werden kann, ohne dass man mit der Erfahrung in Widerspruch gerät.

In diesem Sinne können wir auf Grund der gewonnenen Erfahrung jedenfalls den Satz aussprechen: Man bleibt im Einklang mit der Erfahrung, wenn man den zweiten Haupt-

satz auf physikalische Gemische ausdehnt, deren einzelne Componenten durch in gewissen Flächen wirkende conservative Kräfte auf gewisse Teilräume beschränkt werden. Diesen Satz verallgemeinern wir hypothetisch zu folgendem:

Man bleibt im Einklange mit der Erfahrung, wenn man den zweiten Hauptsatz auf physikalische Gemische anwendet, auf deren einzelne Componenten beliebige conservative Kräfte wirken.

Auf diese Hypothese werden wir uns im Folgenden stets stützen, auch wo es nicht absolut notwendig erscheint.

§ 2. Ueber die Abhängigkeit der elektrischen Potentialdifferenz einer vollkommen dissociirten Salzlösung und einer aus dem Lösungsmetall bestehenden Elektrode, von der Concentration der Lösung und vom hydrostatischen Druck.

In einem cylindrischen Gefässe, dessen Axe zusammenfalle mit der  $z$ -Axe eines cartesischen Coordinatensystems befinde sich ein vollkommen dissociirtes Salz in Lösung.  $\nu d o$  sei die Anzahl der Grammmolecüle des Salzes, welche sich im Volumenelemente  $d o$  gelöst finden,  $\nu_m d o$  die Anzahl der Metallionen,  $\nu_s d o$  die Anzahl der Säureionen daselbst, wobei  $\nu_m$  und  $\nu_s$  ganzzahlige Vielfache von  $\nu$  sind, sodass die Gleichungen bestehen:

$$\nu_m = n_m \cdot \nu,$$

$$\nu_s = n_s \cdot \nu.$$

Ferner sei  $n \cdot \nu \cdot E \cdot d o$  die Grösse der gesamten positiven elektrischen Ionenladung in  $d o$ , also auch, bis auf unendlich Kleines, die Grösse der negativen.  $n$  ist dabei die Summe der Wertigkeiten der Metallionen des Molecüls,  $E$  die Elektrizitätsmenge, welche zur elektrolytischen Ausscheidung eines Grammmolecüles eines einwertigen Ions erforderlich ist.

Diese Gleichungen gelten jedenfalls, da die Anzahl der überzähligen Ionen einer Gattung zu vernachlässigen sein wird.

Wir wollen ferner annehmen, dass auf die Metall- bez. Säureionen eine äussere conservative Kraft wirke, deren Potential pro Ion die Grösse  $P_m$  bez.  $P_s$  besitze. Wir vernachlässigen ferner die Veränderlichkeit der Dichte des Lösungsmittels mit dem Druck und der Dichte des gelösten Salzes, und nehmen

an, dass auf die Teile des Lösungsmittels ebenfalls eine conservative Kraft wirke, deren Potential pro Grammäquivalent des Lösungsmittels die Grösse  $P_0$  besitze, wobei  $\nu_0 d_0$  Gramm-molecüle des Lösungsmittels in  $d_0$  vorhanden seien.

Alle die Kräftefunctionen seien lediglich von der  $z$ -Coordinate abhängig, und das System befinde sich im elektrischen, thermischen und mechanischen Gleichgewicht. Es werden dann die Grössen: Concentration  $\nu$ , das elektrische Potential  $\pi$ , osmotische Drucke der beiden Ionengattungen  $p_m$  und  $p_s$ , hydrostatischer Druck  $p_0$  nur Functionen von  $z$  sein.

Es müssen nun an jeder Stelle des Elektrolyten die beiden Elektronengattungen für sich im Gleichgewicht sein, was durch die Gleichungen ausgedrückt wird:

$$\begin{aligned} - \frac{d p_m}{d z} \cdot \frac{1}{\nu} - n_m \frac{d P_m}{d z} - n E \frac{d \pi}{d z} &= 0, \\ - \frac{d p_s}{d z} \cdot \frac{1}{\nu} - n_s \frac{d P_s}{d z} + n E \frac{d \pi}{d z} &= 0, \end{aligned}$$

dabei ist:

$$\begin{aligned} p_m &= \nu \cdot n_m \cdot R T, \\ p_s &= \nu \cdot n_s \cdot R T, \end{aligned}$$

wo  $R$  eine für alle Ionenarten gemeinsame Constante ist. Die Gleichungen nehmen also die Form an:

$$(1) \quad \begin{cases} n_m R T \frac{d \lg \nu}{d z} + n_m \frac{d P_m}{d z} + n E \frac{d \pi}{d z} = 0, \\ n_s R T \frac{d \lg \nu}{d z} + n_s \frac{d P_s}{d z} - n E \frac{d \pi}{d z} = 0, \end{cases}$$

Sind  $P_m$  und  $P_s$  für alle  $z$ , sowie  $\nu$  und  $\pi$  für ein bestimmtes  $z$  bekannt, so liefern die Gleichungen (1)  $\nu$  und  $\pi$  als Functionen von  $z$ . Auch ergäbe die Bedingung, dass sich die Lösung als Ganzes im Gleichgewicht befindet, eine Gleichung zur Bestimmung des hydrostatischen Druckes  $p_0$ , die nicht angeschrieben zu werden braucht. Wir bemerken nur, dass  $d p_0$  von  $d \nu$  und  $d \pi$  deshalb unabhängig ist, weil es uns freisteht, beliebige conservative Kräfte anzunehmen, welche auf die Molecüle des Lösungsmittels wirken.

Wir denken uns nun in  $z = z_1$  und  $z = z_2$  Elektroden in die Lösung eingeführt, welche aus dem Lösungsmetalle bestehen, und nur einen verschwindend kleinen Teil des Querschnittes des cylindrischen Gefässes ausfüllen sollen. Lösung

und Elektroden zusammen bilden ein physikalisches System, welches wir folgenden umkehrbaren isothermischen Kreisprocess ausführen lassen:

1. Teilprocess: Wir lassen die Elektrizitätsmenge  $n E$  unendlich langsam durch die Lösung passiren, indem wir die in  $z = z_1$  bez.  $z = z_2$  befindliche Elektrode als Anode bez. Kathode verwenden.

2. Teilprocess: Wir bewegen die hierbei elektrolytisch von  $z_1$  nach  $z_2$  bewegte Metallmenge mechanisch in der Lösung unendlich langsam wieder von  $z_2$  nach  $z_1$ .

Man ersieht zunächst, dass der Process strenge umkehrbar ist, da alle Vorgänge unendlich langsam vor sich gehend gedacht werden, derselbe also aus (idealen) Gleichgewichtszuständen zusammengesetzt ist. Der zweite Hauptsatz verlangt für einen solchen Process, dass die Summe der dem System während des Kreisprocesses zugeführten Wärmemengen verschwinde. Der erste Hauptsatz verlangt in Verbindung mit dem zweiten, dass die Summe der übrigen Energien, welche dem System während des Kreisprocesses zugeführt werden, verschwinde.

Während des ersten Teilprocesses wird die elektrische Arbeitsmenge zugeführt:

$$- n E (\Pi_2 - \Pi_1),$$

wobei  $\Pi_2$  und  $\Pi_1$  die elektrischen Potentiale der Elektroden bedeuten.

Während des zweiten Teilprocesses wird:

$$\int_{z_2}^{z_1} K dz$$

zugeführt, wobei  $K$  die in der positiven  $z$ -Richtung wirkende Kraft bedeutet, welche notwendig ist, um die zu bewegenden  $n_m$  Metallionen, welche sich jetzt im metallischen Zustande befinden, an der beliebigen Stelle  $z$  in Ruhe zu erhalten. Für  $K$  gilt, wie leicht ersichtlich die Gleichung:

$$K - n_m \frac{dP_m}{dz} - n_m v_m \frac{dp_o}{dz} = 0.$$

Dabei bedeutet  $v_m$  das Volumen eines Metallions im metallischen Zustande. Jene Arbeit erhält also den Wert:

$$\int_{z_2}^{z_1} K \cdot dz = - \int_{z_1}^{z_2} \left( n_m \frac{dP_m}{dz} + n_m v_m \frac{dp_o}{dz} \right) dz$$

$$= - n_m [(P_{m_2} - P_{m_1}) + v_m (p_{o_2} - p_{o_1})],$$

wobei der zweite Index die Coordinate der Elektrode bezeichnet.

Wir erhalten also die Gleichung:

$$(2) \quad n \cdot E \cdot (\Pi_2 - \Pi_1) = - n_m (P_{m_2} - P_{m_1}) - n_m v_m (p_{o_2} - p_{o_1}).$$

Bezeichnet man mit  $\pi_1$  und  $\pi_2$  die elektrischen Potentiale, welche in den Elektrodenquerschnitten im Innern der Lösung herrschen, so erhält man durch Integration aus der ersten Gleichung (1):

$$- n \cdot E (\pi_2 - \pi_1) = n_m [P_{m_2} - P_{m_1}] + n_m R T \log \left( \frac{\nu_2}{\nu_1} \right),$$

wobei sich  $\nu_1$  und  $\nu_2$  wieder auf die Elektrodenquerschnitte beziehen. Durch Addition dieser Gleichungen erhält man:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} (\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) &= (\Delta \Pi)_2 - (\Delta \Pi)_1 \\ &= \frac{n_m R T}{n E} \log \left( \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) - \frac{n_m v_m}{n E} (p_{o_2} - p_{o_1}). \end{aligned} \right.$$

Da die  $\nu$  und  $p_o$  vollständig unabhängig voneinander sind, so enthält diese Gleichung die Abhängigkeit der Potentialdifferenz  $\Delta \Pi$  zwischen Metall und Lösung von Concentration und hydrostatischem Druck. Es ist zu bemerken, dass die angenommenen Kräfte im Resultat nicht mehr vorkommen. Kämen sie vor, so wäre die § 1 aufgestellte Hypothese ad absurdum geführt. Die gefundene Gleichung lässt sich in zwei zerlegen, nämlich:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} (\Delta \Pi)_2 - (\Delta \Pi)_1 &= \frac{n_m R T}{n E} \log \left( \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \text{ bei const. Druck,} \\ (\Delta \Pi)_\pi - (\Delta \Pi)_1 &= - \frac{n_m v_m}{n E} (p_{o_2} - p_{o_1}) \text{ bei const. Concentration.} \end{aligned} \right.$$

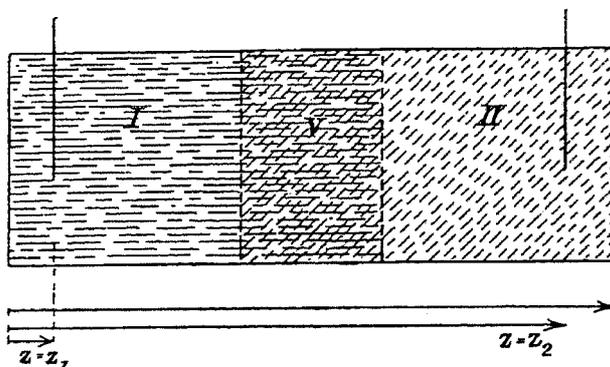
Man hätte die Endformel (3) auch erhalten, ohne die in § 1 vorgeschlagene Hypothese, wenn man die äusseren Kräfte mit der Erdschwere identificirt hätte. Dann wären aber  $\nu$  und  $p_o$  nicht unabhängig voneinander und eine Zerlegung in die Gleichungen (4) wäre nicht erlaubt.

Es soll noch kurz erwähnt werden, dass die Nernst'sche Theorie der elektrischen Kräfte im Innern dissociirter Elektro-

lyte in Verbindung mit der ersten der Gleichungen (4) die elektromotorische Kraft des Concentrationselementes zu berechnen gestattet. Man gelangt so zu einem bereits mehrfach geprüften Resultat, welches bis jetzt aus speciellen Annahmen hergeleitet wurde.

§ 3. Ueber die Abhängigkeit der Grösse  $\Delta II$  von der Natur der Säure.

Wir betrachten folgenden idealen Gleichgewichtszustand: Sei wieder ein cylindrisches Gefäss vorhanden. In den Teilen  $I$  und  $II$  mögen sich vollständig dissociirte Salzlösungen befinden mit identischem Metallion (gleiches Metall und gleiche elektrische Ladung), aber verschiedenem Säureion. Zwischen den beiden befinde sich der Verbindungsraum  $V$ , in welchem beide Salze gelöst vorkommen. In  $V$  mögen auf die Säureionen Kräfte wirken, deren Potentiale  $P_s^{(1)}$  und  $P_s^{(2)}$  nur von  $z$  abhängen, welche Kräfte bewirken sollen, dass nur unendlich wenig Säureionen erster Art in  $II$ , zweiter Art in  $I$  gelangen. Ausserdem seien  $P_s^{(1)}$  und  $P_s^{(2)}$  so gewählt, dass die Concentration der Metallionen in den beiden Teilen  $I$  und  $II$  die gleiche sei. Ebenso sei  $p_{o_1} = p_{o_2}$ .



Es seien  $\nu_m^{(1)}$  Metallionen in der Volumeneinheit, welche der ersten,  $\nu_m^{(2)}$ , welche der zweiten Satzart entsprechen, dann ist:

$$(1) \quad \nu_{m_1}^{(1)} = \nu_{m_2}^{(2)}, \quad \nu_{s_1}^{(2)} = 0, \quad \nu_{s_2}^{(1)} = 0,$$

wobei die unteren Indices die Zugehörigkeit zu Raum  $I$  bez. Raum  $II$  bezeichnet.

In  $V$  erhält man aber als Gleichgewichtsbedingung der Metallionen:

$$- R T \frac{d \log (\nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)})}{d z} - \varepsilon E \frac{d \pi}{d z} = 0,$$

wobei  $\varepsilon$  die Wertigkeit des Metallions bedeutet.

Durch Integration über  $V$  und Berücksichtigung der Gleichungen (1) ergibt sich:

$$(2) \quad \pi_2 = \pi_1.$$

Wir bilden ferner, nachdem wir in  $I$  und  $II$  Elektroden aus Lösungsmetall eingesetzt denken, folgenden idealen Kreisprocess:

1. Teilprocess: Wir schicken durch das System unendlich langsam die Elektrizitätsmenge  $\varepsilon E$ , indem wir die im Raum  $I$  befindliche Elektrode als Anode, die andere als Kathode betrachten.

2. Teilprocess: Wir führen das so durch Elektrolyse von  $z = z_1$  nach  $z = z_2$  transportirte Metall, welches die Masse eines Grammäquivalentes besitzt, mechanisch wieder nach der in  $z = z_1$  befindlichen Elektrode zurück.

Durch Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie folgert man wieder, dass die Summe der dem System während des Kreisprocesses zugeführten mechanischen und elektrischen Energie verschwindet. Da, wie leicht ersichtlich, der zweite Teilprocess keine Energie erfordert, so erhält man die Gleichung

$$(3) \quad II_2 = II_1,$$

wobei  $II_2$  und  $II_1$  wieder die Elektrodenpotentiale bedeuten. Durch Subtraction der Gleichungen (3) und (2) erhält man:

$$(II_2 - \pi_2) - (II_1 - \pi_1) = (\Delta II)_2 - (\Delta II)_1 = 0$$

und also folgenden Satz:

Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer vollständig dissociirten Lösung eines Salzes dieses Metalles in einem bestimmten Lösungsmittel ist unabhängig von der Natur des elektronegativen Bestandtheiles, sie hängt lediglich von der Concentration der Metallionen ab. Voraussetzung ist dabei jedoch, dass bei den Salzen das Metallion mit derselben Elektrizitätsmenge geladen ist.

#### § 4.

Bevor wir dazu übergehen, die Abhängigkeit von  $(\Delta II)$  von der Natur des Lösungsmittels zu studiren, wollen wir kurz die Theorie der conservativen Molecularkräfte in Flüssigkeiten entwickeln. Ich entnehme dabei die Bezeichnungsweise einer

früheren Abhandlung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup>, welche zugleich die einzuführenden Hypothesen einstweilen rechtfertigen soll.

Jedem Molecüle einer Flüssigkeit oder einer in einer Flüssigkeit gelösten Substanz komme eine gewisse Constante  $c$  zu, sodass der Ausdruck für das relative Potential der Molecularkräfte zweier Molecüle, welche durch die Indices  $\dots_1$  und  $\dots_2$  charakterisirt seien, lautet:

$$(a) \quad P = P_\infty - c_1 c_2 \varphi(r),$$

wobei  $\varphi(r)$  eine für alle Molecülarten gemeinsame Function der Entfernung sei. Jene Kräfte sollen sich einfach superponiren, sodass der Ausdruck des relativen Potentials von  $n$  Molecülen die Form habe:

$$(b) \quad \text{Const.} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} c_\alpha c_\beta \varphi(r_{\alpha\beta}).$$

Wären speciell alle Molecüle gleich beschaffen, so erhielten wir den Ausdruck:

$$(c) \quad \text{Const.} - \frac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} \varphi(r_{\alpha\beta})$$

Ferner sei das Wirkungsgesetz und das Verteilungsgesetz der Molecüle so beschaffen, dass die Summen in Integrale verwandelt werden dürfen, dann geht dieser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - \frac{1}{2} c^2 N^2 \int \int d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}).$$

$N$  bedeutet dabei die Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit. Bszeichnet  $N_0$  die Anzahl der Molecüle in einem Grammäquivalent, so ist  $N_0/N = v$  das Molecularvolumen der Flüssigkeit, und nehmen wir an, dass ein Grammäquivalent zur Untersuchung vorliegt, so geht, wenn wir den Einfluss der Flüssigkeitsoberfläche vernachlässigen, unser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - \frac{1}{2} \frac{c^2}{v} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \cdot \varphi(r_0, d\tau').$$

1) A. Einstein, *Ann. d. Phys.* 4. p. 513. 1901.

Wir wollen nun die Einheit der  $c$  so wählen, dass dieser Ausdruck übergeht in

$$(d) \quad \text{Const.} - \frac{e^2}{v}, \quad \text{also} \quad \frac{1}{2} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \cdot \varphi(r_o, d\tau') = 1.$$

Durch diese Festsetzung gewinnt man für die Grössen  $c$  ein absolutes Maass. In jener Abhandlung ist gezeigt, dass man mit der Erfahrung in Uebereinstimmung bleibt, wenn man setzt  $c = \sum c_\alpha$ , wo sich die Grössen  $c_\alpha$  auf die Atome beziehen, aus denen das Molecül zusammengesetzt ist.

Wir wollen nun das relative Anziehungspotential des Grammmolecüls eines Ions in Bezug auf sein Lösungsmittel berechnen, wobei wir ausdrücklich die Annahme machen, dass die Anziehungsfelder der Molecüle des Lösungsmittels nicht auf die elektrischen Ladungen der Ionen wirken. Später zu entwickelnde Methoden werden ein Mittel an die Hand geben, welches über die Zulässigkeit dieser Voraussetzung zu entscheiden gestattet.

Sei  $c_j$  die moleculare Constante des Ions,  $c_l$  die des Lösungsmittels, so hat das Potential eines Molecüls des Ions gegen das Lösungsmittel die Form:

$$\text{Const.} - \sum_l c_j c_l \cdot \varphi(r) = \text{const.} - c_j \cdot c_l N_l \int d\tau \cdot \varphi(r_o, d\tau),$$

wobei  $N_l$  die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels pro Volumeneinheit bedeutet. Da  $N_0/N_l = v_l$  ist, so geht dieser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - c_j \cdot c_l \cdot \frac{N_0}{v_l} \int d\tau \cdot \varphi(r_o, d\tau).$$

Das aber das Grammäquivalent  $N_0$  Molecüle des Ions enthält, so erhalten wir für das relative Potential des Grammäquivalentes des Ions:

$$\text{Const.} - \frac{c_j \cdot c_l}{v_l} N_0^2 \int d\tau \cdot \varphi(r_o, d\tau) = \text{const.} - 2 \frac{c_j \cdot c_l}{v_l}.$$

Führt man die Concentration des Lösungsmittels  $1/v_l = v_l$  ein, so erhält man die Form:

$$(e) \quad P_{jl} = \text{const.} - 2 c_j \cdot c_l v_l.$$

Ist das Lösungsmittel eine Mischung mehrerer Flüssigkeiten, welche wir durch Indices unterscheiden wollen, erhalten wir

$$(e') \quad P_{ji} = \text{const.} - 2 c_j \sum_i c_i \nu_i,$$

wobei die  $\nu_i$  die Anzahl der Grammmolecüle der einzelnen Componenten des Lösungsmittels pro Volumeneinheit bedeuten. Die Formel (e') gilt angenähert auch in dem Falle, dass die Grössen  $\nu_i$  mit dem Orte variiren.

§ 5. Ueber die Abhängigkeit der zwischen einem Metall und einer vollständig dissociirten Lösung eines Salzes dieses Metalles herrschenden elektrischen Potentialdifferenz von der Natur des Lösungsmittels.

Ein cylindrisches Gefäss zerfalle wieder, wie im § 3 angegeben wurde, in die Räume *I*, *II* und den Verbindungsraum *V*. In *I* befinde sich ein erstes, in *II* ein zweites Lösungsmittel, in *V* mögen beide gemischt vorkommen und es mögen in diesem Raume auf die Lösungsmittel Kräfte wirken, welche eine Diffusion verhindern. In dem Gefässe befinde sich ein gelöstes Salz im Zustande vollständiger Dissociation. Auf die Säureionen desselben sollen in *V* Kräfte wirken, deren Potential  $P_s$  heisse und so gewählt sei, dass das Salz in *I* und *II* gleiche Concentration besitze. Wir stellen nun die Bedingung für das Gleichgewicht der Metallionen auf. Die *z*-Axe führen wir wieder || der Cylinderaxe von *I* nach *II*.

Als Ausdruck der auf das Grammäquivalent wirkenden Kraft elektrischen Ursprunges ergibt sich:

$$- \frac{\nu}{n_m} E \frac{d\pi}{dz}.$$

Die auf das Aequivalent vom osmotischen Druck ausgeübte Kraft ist:

$$- R T \frac{d \log \nu}{dz}.$$

Die auf das Aequivalent ausgeübte Wirkung der Molecularkräfte ist:

$$- \frac{d}{dz} \left\{ - 2 c_m c_i^{(1)} \nu_i^{(1)} - 2 c_m c_i^{(2)} \nu_i^{(2)} \right\},$$

wobei sich die oberen Indices auf die Lösungsmittel beziehen. Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$-\frac{n}{n_m} E \frac{d\pi}{dz} - RT \frac{d \log \nu}{dz} + \frac{d}{dz} \{2 c_m c_l^{(1)} \nu_l^{(1)} + 2 c_m c_l^{(2)} \nu_l^{(2)}\} = 0.$$

Integrirt man durch  $V$  hindurch und berücksichtigt, dass  $\nu$  in  $I$  und  $II$  identisch ist, und dass  $\nu_l^{(2)}$  in  $I$  und  $\nu_l^{(1)}$  in  $II$  nach unserer Voraussetzung verschwindet, so erhält man:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{n_m}{n} \frac{2 c_m}{E} \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\},$$

wobei sich die oberen Indices auf Raum  $I$  bez.  $II$  beziehen.

Wir denken uns nun in  $I$  und  $II$  Elektroden angebracht, welche aus dem gelösten Metall bestehen, und bilden einen Kreisprocess, indem wir die Electricitätsmenge  $n/n_m E$  durch das System schicken, und dann die transportirte Metallmenge mechanisch wieder zurückbewegen, was keine Arbeit erfordert, wenn wir annehmen, dass in  $I$  und  $II$  der hydrostatische Druck der nämliche sei. Durch Anwendung der beiden Hauptsätze der Wärmetheorie erhält man:

$$II_2 - II_1 = 0.$$

Durch Subtraction beider Resultate ergibt sich:

$$\begin{aligned} (II_2 - \pi_2) - (II_1 - \pi_1) &= (\Delta II)^{(2)} - (\Delta II)^{(1)} \\ &= -\frac{n_m}{n} \frac{2 c_m}{E} \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\}. \end{aligned}$$

Ist jedes der beiden Lösungsmittel eine Mischung mehrerer nichtleitender Flüssigkeiten, so erhält man etwas allgemeiner:

$$(\Delta II)^{(2)} - (\Delta II)^{(1)} = -\frac{n_m}{n} \frac{2 c_m}{E} \left\{ \sum c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - \sum c_l^{(1)} \nu_l^{(1)} \right\},$$

in welcher Formel  $\nu_l$  die Zahl der Grammmolecüle einer Componente des Lösungsmittels in einem Volumelemente des gemischten Lösungsmittels bezeichnet.

Die Potentialdifferenz  $\Delta II$  ist also von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Auf diese Abhängigkeit lässt sich eine Methode zur Erforschung der Molecularkräfte gründen.

#### § 6. Methode zur Bestimmung der Constanten $c$ für Metallionen und Lösungsmittel.

In einem cylindrischen Gefässe seien zwei vollständig dissociirte Salzlösungen in Diffusion begriffen; diese Salze

seien durch untere Indices bezeichnet. Das Lösungsmittel sei im ganzen Gefäss dasselbe und werde durch den oberen Index bezeichnet. Das Gefäss zerfalle wieder in die Räume  $I$ ,  $II$  und den Verbindungsraum  $V$ . Im Raume  $I$  sei nur das erste, im Raume  $II$  nur das zweite Salz vorhanden; im Raume  $V$  finde Diffusion beider Salze statt. In die Räume  $I$  und  $II$  seien Elektroden eingeführt, welche aus dem betreffenden Lösungsmetalle bestehen und die elektrischen Potentiale  $\Pi_1$  bez.  $\Pi_2'$  besitzen; an die zweite Elektrode sei ein Stück des ersten Elektrodenmetalles angelötet, dessen Potential  $\Pi_2$  sei. Wir bezeichnen ausserdem die elektrischen Potentiale im Innern der unvermischten, in  $I$  und  $II$  befindlichen Lösungen, mit  $\pi_1$  und  $\pi_2$ , dann ist:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(1)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(1)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(1)}.$$

Stellt man ganz dieselbe Anordnung her, mit dem einzigen Unterschiede, dass man ein anderes Lösungsmittel benutzt, das durch den oberen Index<sup>(2)</sup> bezeichnet werde, so hat man:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(2)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(2)}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Ausdrücke erhält man mit Berücksichtigung des in § 5 gefundenen Resultates:

$$\begin{aligned} (\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} - (\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} &= \{(\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\pi_2 - \pi_1)^{(1)}\} \\ &\quad - \frac{2}{E} \left\{ \left( \frac{c_m n_m}{n} \right)_2 - \left( \frac{c_m n_m}{n} \right)_1 \right\} \cdot \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\}. \end{aligned}$$

Die erforderliche Erweiterung für den Fall, dass die Lösungsmittel Mischungen sind, erhält man leicht wie in § 5.

Die Werte der linken Seite dieser Gleichung ergeben sich unmittelbar durch das Experiment. Mit der Bestimmung des ersten Gliedes der rechten Seite werden wir uns im folgenden Paragraph beschäftigen; es sei einstweilen gesagt, dass man dies Glied aus den angewandten Concentrationen und den molecularen Leitfähigkeiten der betreffenden Ionen für das betreffende Lösungsmittel berechnen kann, wenn man die Anordnung in geeigneter Weise wählt. Die Gleichung erlaubt daher die Berechnung des zweiten Gliedes der rechten Seite.

Dies benutzen wir zur Bestimmung der Constanten  $c$  für Metallionen und zur Prüfung unserer Hypothesen. Wir benutzen zu einer Reihe von Experimenten der geschilderten

Art immer dieselben beiden Lösungsmittel. Für die ganze Untersuchungsreihe ist dann die Grösse

$$\frac{2}{E} \{c_i^{(2)} \nu_i^{(2)} - c_i^{(1)} \nu_i^{(1)}\} = k = \text{const.}$$

Setzt man  $n_1/n_{m_1} = E_1$  etc. gleich der Wertigkeit des ersten etc. Metallions, so ist also das berechnete letzte Glied der rechten Seite ein relatives Maass für die Grösse

$$\left( \frac{c_{m_2}}{\varepsilon_2} - \frac{c_{m_1}}{\varepsilon_1} \right).$$

Untersucht man so Combinationen aller Elektrodenmetalle zu Paaren, so erhält man in relativem Maass die Grössen

$$\left\{ \frac{c_{m_j}}{\varepsilon_j} - \frac{c_{m_k}}{\varepsilon_k} \right\}.$$

Man erhält in demselben Maasse die Grössen  $c_m/\varepsilon$  selbst, wenn man bei einem Metall eine analoge Untersuchung in der Weise ausführt, dass man Salze und Elektroden in *I* und *II* von demselben Metall wählt, sodass jedoch  $\varepsilon$ , d. h. die Wertigkeit (elektrische Ladung) des Metallions auf beiden Seiten verschieden ist. Es sind dann in jenem Maasse die Werte für die Grössen  $c_m$  der einzelnen Metalle selbst ermittelbar. Eine Reihe von solchen Untersuchungen führt also auf die Verhältnisse der  $c_m$ , d. h. der Constanten für die Molecularattraction der Metallionen. Diese Reihe der  $c_m$  muss unabhängig sein von der Natur der benutzten Salze, und die Verhältnisse der so erhaltenen  $c_m$  unabhängig von der Natur der beiden Lösungsmittel, welche wir für die Untersuchung zu Grunde legten. Ferner muss verlangt werden, dass  $c_m$  unabhängig von der elektrischen Ladung (Wertigkeit), in welcher ein Ion auftritt, sich herausstelle. Ist dies der Fall, so ist die oben gemachte Voraussetzung richtig, dass die Molecularkräfte nicht auf die elektrischen Ladungen der Ionen wirken.

Will man den Wert der Grössen  $c_m$  wenigstens angenähert absolut bestimmen, so kann man dies, indem man die Grösse  $k$  angenähert für die beiden Lösungsmittel aus den Resultaten der oben angeführten Abhandlung entnimmt, indem man die Formel  $c = \sum c_\alpha$  anwendet. Freilich ist hier zu bemerken, dass sich gerade für die als Lösungsmittel am meisten naheliegenden Flüssigkeiten, Wasser und Alkohol, die Gültigkeit

des Attractionsgesetzes aus den Erscheinungen der Capillarität, Verdampfung und Compressibilität nicht hat darthun lassen.

Es lässt sich auf Grund unseres Ergebnisses aber ebenso gut eine Erforschung der Constanten  $c_l$  von Lösungsmitteln gründen, indem man der Untersuchung zwei Metallionen zu Grunde legt und das Lösungsmittel variiren lässt, sodass nun die Grösse

$$\frac{2}{E} \left\{ \left( \frac{c_m n_m}{n} \right)_2 - \left( \frac{c_m n_m}{n} \right)_1 \right\}$$

als constant zu betrachten ist. Indem man auch Mischungen als Lösungsmittel zulässt, kann so die Untersuchung auf alle elektrisch nicht leitenden Flüssigkeiten ausgedehnt werden. Es lassen sich aus solchen Versuchen relative Werte für die Grössen  $c_\alpha$  herausrechnen, welche den die Flüssigkeitsmolecüle bildenden Atomen zukommen. Auch hier bietet sich eine Fülle von Prüfungen für die Theorie, indem die  $c_\alpha$  beliebig überbestimmt werden können. Ebenso muss das Resultat unabhängig sein von der Wahl der Metallionen.

### § 7. Berechnung von $(\pi_2 - \pi_1)$ .

Wir haben nun noch den Diffusionsvorgang im Raume  $V$  genauer zu studiren. Die variablen Grössen seien nur von  $z$  abhängig, wobei die  $z$ -Axe des von uns gewählten cartesischen Coordinatensystems mit der Richtung der Axe unseres Gefässes zusammenfalle.  $\nu_{m_1}$ ,  $\nu_{s_1}$ ,  $\nu_{m_2}$ ,  $\nu_{s_2}$  seien die von  $z$  abhängigen Concentrationen (Grammäquivalente pro Volumeneinheit) der vier Ionengattungen,  $\varepsilon_{m_1} E$ ,  $-\varepsilon_{s_1} E$ ,  $\varepsilon_{m_2} E$ ,  $-\varepsilon_{s_2} E$  die elektrischen Ladungen, welche dieselben tragen;  $\pi$  sei das elektrische Potential. Da nirgends beträchtliche elektrische Ladungen auftreten, so ist für alle  $z$  nahezu:

$$(a) \quad \nu_{m_1} \varepsilon_{m_1} - \nu_{s_1} \varepsilon_{s_1} + \nu_{m_2} \varepsilon_{m_2} - \nu_{s_2} \varepsilon_{s_2} = 0.$$

Ausserdem erhalten wir für jede Ionenart eine Gleichung, welche ausdrückt, dass die Vermehrung der Zahl der in einem Volumenelement befindlichen Ionen bestimmter Gattung pro Zeiteinheit gleich ist der Differenz der in dieser Zeit ins Volumenelement eintretenden und der in derselben Zeit aus ihm austretenden Molecüle:

$$(\beta) \quad \begin{cases} v_{m_1} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left\{ R T \frac{\partial v_{m_1}}{\partial z} + \varepsilon_{m_1} v_{m_1} E \frac{\partial \pi}{\partial z} \right\} = \frac{\partial v_{m_1}}{\partial t}, \\ v_{s_1} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left\{ R T \frac{\partial v_{s_1}}{\partial z} - \varepsilon_{s_1} v_{s_1} E \frac{\partial \pi}{\partial z} \right\} = \frac{\partial v_{s_1}}{\partial t}, \\ \vdots \\ \vdots \end{cases}$$

wobei  $v$  mit dem betreffenden Index die constante Geschwindigkeit bedeutet, welche die mechanische Krafteinheit dem Grammäquivalent des betreffenden Ions in der Lösung erteilt.

Diese vier Gleichungen bestimmen im Verein mit den Grenzbedingungen den stattfindenden Vorgang vollständig, da sie für jeden Zeitmoment die fünf Grössen

$$\frac{\partial \pi}{\partial z}, \quad \frac{\partial v_{m_1}}{\partial t}, \quad \dots \quad \frac{\partial v_{s_2}}{\partial t}$$

in eindeutiger Weise zu berechnen gestatten. Die allgemeine Behandlung des Problem es wäre aber mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, zumal Gleichungen  $(\beta)$  nicht linear in den Unbekannten sind. Uns kommt es aber nur auf die Bestimmung von  $\pi_2 - \pi_1$  an. Wir multipliciren daher die Gleichungen  $(\beta)$  der Reihe nach mit  $\varepsilon_{m_1}$ ,  $-\varepsilon_{s_1}$ ,  $\varepsilon_{m_2}$ ,  $-\varepsilon_{s_2}$  und erhalten mit Rücksicht auf  $(\alpha)$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0,$$

wobei

$$\begin{aligned} \varphi = R T \left\{ v_{m_1} \varepsilon_{m_1} \frac{\partial v_{m_1}}{\partial z} - v_{s_1} \varepsilon_{s_1} \frac{\partial v_{s_1}}{\partial z} + \dots \right\} \\ + \left\{ v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 v_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 v_{s_1} + \dots \right\} \frac{\partial \pi}{\partial z}. \end{aligned}$$

Durch Integration dieser Gleichung nach  $z$  ergibt sich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass überall, wo keine Diffusion stattfindet,

$$\frac{\partial v_{m_1}}{\partial z}, \quad \frac{\partial v_{s_1}}{\partial z}, \quad \dots \quad \frac{\partial \pi}{\partial z}$$

verschwinden:

$$\varphi = 0.$$

Da die Zeit als constant zu betrachten ist, lässt sich schreiben:

$$d\pi = - \frac{RT \{ v_{m_1} \varepsilon_{m_1} d\nu_{m_1} - v_{s_1} \cdot \varepsilon_{s_1} \cdot d\nu_{s_1} + v_{m_2} \varepsilon_{m_2} d\nu_{m_2} - v_{s_2} \varepsilon_{s_2} d\nu_{s_2} \}}{v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 \nu_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 \nu_{s_1} + v_{m_2} \varepsilon_{m_2}^2 \nu_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}^2 \nu_{s_2}}.$$

Der Ausdruck rechts ist im allgemeinen kein vollständiges Differential, was bedeutet, dass  $\Delta \Pi$  nicht nur durch die an den diffusionslosen Bereichen herrschenden Concentrationen, sondern auch durch den Charakter des Diffusionsvorganges bestimmt wird. Es gelingt indessen durch einen Kunstgriff in der Anordnung, die Integration zu ermöglichen.

Wir denken uns den Raum  $V$  in drei Teile, Raum (1), Raum (2) und Raum (3) eingeteilt und dieselben vor Beginn des Experimentes durch zwei Scheidewände voneinander getrennt. (1) communicire mit  $I$ , (3) mit  $II$ , in (2) seien beide Salze gleichzeitig gelöst, mit genau denselben Concentrationen wie in  $I$  bez.  $II$ . Vor Beginn des Experimentes befindet sich also in  $I$  und (1) nur das erste, in  $II$  und (3) nur das zweite Salz in Lösung, in (2) eine Mischung beider. Die Concentration ist dabei allenthalben constant. Bei Beginn des Experimentes werden die Scheidewände weggenommen und gleich darauf die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden gemessen. Für diese Zeit ist aber die Integration über die diffundirenden Schichten möglich, da in der ersten diffundirenden Schicht  $\nu_{m_1}$  und  $\nu_{s_1}$ , in der zweiten  $\nu_{m_2}$  und  $\nu_{s_2}$  constant sind. Die Integration liefert:

$$\pi_2 - \pi_1 = RT \left\{ \frac{v_{m_1} - v_{s_1}}{v_{m_1} \varepsilon_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}} \lg \left[ 1 + \frac{v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 \nu_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 \nu_{s_1}}{v_{m_2} \varepsilon_{m_2}^2 \nu_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}^2 \nu_{s_2}} \right] - \frac{v_{m_2} - v_{s_2}}{v_{m_2} \varepsilon_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}} \lg \left[ 1 + \frac{v_{m_2} \varepsilon_{m_2}^2 \nu_{m_2} + v_{s_2} \varepsilon_{s_2}^2 \nu_{s_2}}{v_{m_1} \varepsilon_{m_1}^2 \nu_{m_1} + v_{s_1} \varepsilon_{s_1}^2 \nu_{s_1}} \right] \right\}.$$

Eine Vereinfachung der Methode lässt sich erzielen, wenn es möglich ist, in  $I$  und  $II$  gleiches Säureion von gleicher Concentration zu wählen. Verbindet man nämlich in diesem Falle Raum  $I$  mit Raum  $II$  direct, so ist für den Anfang des Diffusionsvorganges zu setzen:

$$\frac{\partial(\nu_{s_1} + \nu_{s_2})}{\partial z} = 0; \quad \nu_{s_1} + \nu_{s_2} = \nu_s = \text{const.}$$

Ebenso ist nach Voraussetzung:

$$\varepsilon_{s_1} = \varepsilon_{s_2} = \varepsilon_s \quad \text{und} \quad v_{s_1} = v_{s_2} = v_s.$$

Gleichung (1) geht dann über in

$$(1') \quad v_{m_1} \varepsilon_{m_1} + v_{m_2} \varepsilon_{m_2} - v_s \varepsilon_s = 0.$$

Von den Gleichungen (2) bleibt die erste und dritte unverändert bestehen, aus der zweiten und vierten ergibt sich durch Addition:

$$v_s \frac{\partial}{\partial x} \left\{ R T \frac{\partial v_s}{\partial x} - \varepsilon_s v_s E \frac{\partial \pi}{\partial x} \right\} = \frac{\partial v_s}{\partial t}.$$

Eliminiert man aus den so veränderten Gleichungen (2) vermittelst der Gleichung (1') die Ableitungen nach der Zeit, so erhält man wie vorhin einen Ausdruck für  $d\pi$ , welcher ein vollständiges Differential ist. Durch Integration desselben erhält man:

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{R T}{E} \frac{v_{m_2} - v_{m_1}}{v_{m_2} \varepsilon_2 - v_{m_1} \varepsilon_1} \lg \frac{\varepsilon_{m_2}^2 v_{m_2} v_{m_2} + \varepsilon_s^2 v_s v_s}{\varepsilon_{m_1}^2 v_{m_1} v_{m_1} + \varepsilon_s^2 v_s v_s},$$

wobei sich jetzt die Zahlenindices auf die Integrationsgrenzen beziehen. Infolge der Beziehung

$$\varepsilon_{m_1} v_{m_1} = \varepsilon_s v_s = \varepsilon_{m_2} v_{m_2}$$

erhalten wir noch einfacher

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{R T}{E} \frac{v_{m_2} - v_{m_1}}{v_{m_2} \varepsilon_2 - v_{m_1} \varepsilon_1} \lg \frac{\varepsilon_{m_2} v_{m_2} + \varepsilon_s v_s}{\varepsilon_{m_1} v_{m_1} + \varepsilon_s v_s}.$$

Zum Schlusse empfinde ich noch das Bedürfnis, mich zu entschuldigen, dass ich hier nur einen dürftigen Plan für eine mühevollen Untersuchung entwerfe, ohne selbst zur experimentellen Lösung etwas beizutragen; ich bin jedoch dazu nicht in der Lage. Doch hat diese Arbeit ihr Ziel erreicht, wenn sie einen Forscher veranlasst, das Problem der Molecularkräfte von dieser Seite her in Angriff zu nehmen.

Bern, April 1902.

(Eingegangen 30. April 1902.)