

Wenn nun die Einheitskurve E_1 den Punkt γ nicht enthält, so liegt entweder der Punkt α innerhalb der überkonvexen Hülle der Punkte β und γ , oder der Punkt β innerhalb der überkonvexen Hülle der Punkte α und γ .

Um die überkonvexe Hülle von n Punkten — wobei $n \geq 2$ — konstruieren zu können, beweise ich:

Satz 55. Sind n innerhalb einer Einheitskurve liegende Punkte — (wobei $n \geq 2$) — gegeben, welche die Eigenschaft besitzen, dass die überkonvexe Hülle dieser Punkte nicht identisch ist mit der überkonvexen Hülle von $n-1$ Punkten aus dieser Menge, so wird die überkonvexe Hülle H_n der gegebenen Punkte $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ begrenzt von n und nur n echten Einheitsbögen, die sich treffen in den Punkten der gegebenen Menge; diese Punkte sind singuläre Punkte von H_n . In diesem Satz schliessen wir, falls $n=2$ ist, den besonderen Fall dass α_1 und α_2 die Endpunkte eines Durchmessers einer Einheitskurve sind, aus. Ist $n=3$, so schliessen wir den Fall aus, dass α_1, α_2 und α_3 auf einer Einheitskurve liegen.

Aus diesem Satze folgt zum Schluss:

Satz 56. Die überkonvexe Hülle einer endlichen Anzahl von innerhalb einer Einheitskurve liegenden Punkten ist die Vereinigungsmenge der konvexen Hülle dieser Punkte und der überkonvexen Hüllen aller Punktepaaren, die aus den gegebenen Punkten gebildet werden können.

Chemistry. — *Strömungspotentiale und Oberflächenleitfähigkeit.* Von A. J. RUTGERS, ED. VERLENDE und Ma. MOORKENS. (Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Reichsuniversität Gent, Belgien.) (Communicated by Prof. H. R. KRUYT.)

(Communicated at the meeting of June 25, 1938.)

ZUSAMMENFASSUNG.

§ 1. Der abnormale Verlauf der ζ - c -Kurve für KCl wird dem Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit zugeschrieben.

§ 2. Es werden die Formeln hergeleitet, welche gestatten:

a) Aus Messungen an zwei Kapillaren die wahren ζ -Potentiale $\zeta_0(c)$ und die Oberflächenleitfähigkeit $\sigma_w(c)$ zu berechnen;

b) Aus Messungen an drei Kapillaren die Richtigkeit unserer Betrachtungen zu prüfen.

§ 3. Beschreibung der benutzten Apparatur; Methode für die Herstellung konstanter Drucke; Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit Tauch-Elektrodenpaaren, welche unter dauernder Abschliessung der Atmosphäre arbeiten.

§ 4. Zusammenfassung der Messresultate an Jena 16 III Kapillaren mit KCl- und BaCl₂-Lösungen.

§ 5. Bestätigung der vorangestellten theoretischen Betrachtungen; Bestimmung von $\sigma_w(c)$ zu 1,00 bis $3,18 \cdot 10^{-8}$ mho für KCl-Lösungen, zu 1,00 bis $8,41 \cdot 10^{-8}$ mho für BaCl₂-Lösungen von 0 bis 80μ Aeq./L; Bestimmung des wahren ζ -Wertes für reines Wasser zu 225 mV, während Messungen an engen Kapillaren auf einen scheinbaren ζ -Wert von 43 mV führen.

§ 1. Nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKISCHEN Theorie¹⁾ existiert zwischen dem elektrokinetischen Potential ζ und dem Strömungspotential E folgende Beziehung:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \sigma \frac{E}{P} \dots \dots \dots (1)$$

wo η der Koeffizient der inneren Reibung der Flüssigkeit ist, D ihre Dielektrizitätskonstante, σ ihre elektrische Leitfähigkeit, und P der hydrostatische Druckunterschied, der die Strömung veranlasst.

Von KRUYT und Mitarbeitern²⁾ und von FREUNDLICH und ETTISCH³⁾ sind Messungen des Strömungspotentiales an wässrigen Lösungen angestellt worden, welche sehr geringe Quantitäten Elektrolyt (KCl, BaCl₂,

¹⁾ M. VON SMOLUCHOWSKI, GRAETZ' Handbuch II, S. 374.

²⁾ H. R. KRUYT, Proc. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 17, 615 (1914); Proc. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 19, 1021 (1917).
H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN, Kolloid Z., 45, 307 (1928).
P. C. VAN DER WILLIGEN, Diss. Utrecht (1927).
L. W. JANSSEN, Diss. Utrecht (1933).

³⁾ H. FREUNDLICH und G. ETTISCH, Z. phys. Ch., 116, 401 (1925).

AlCl₃, ThCl₄, bzw. KCl, BaCl₂, La(NO₃)₃, Th(NO₃)₄) enthielten; aus diesen Messungen wurde mit Hilfe der Gl. (1) ζ als Funktion der Elektrolytkonzentration bestimmt; die von uns für KCl und BaCl₂ mit einer ziemlich engen Kapillare erhaltenen Resultate sind in der Fig. 1 durch ausgezogene Linien wiedergegeben.

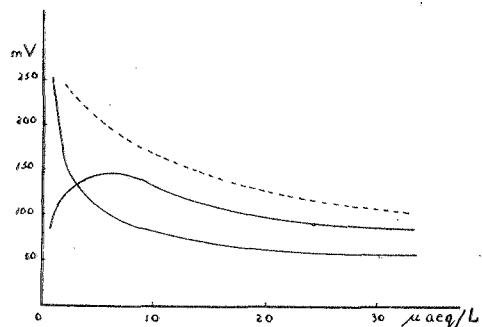


Fig. 1.

Sehr merkwürdig und bis jetzt unerklärt ist der Anstieg der ζ-Kurve für KCl bei kleinen Konzentrationen.

Diesen Anstieg haben wir folgendermassen zu erklären

versucht: In der Gl. (1) bedeutet σ die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in der Kapillare⁴⁾; wenn man mit sehr reinem Wasser arbeitet, wird, insbesondere bei engen Kapillaren, die Oberflächenleitfähigkeit σ_w eine Rolle spielen; für die Grösse σ der Gl. (1) gilt also:

$$\sigma \pi r^2 = \sigma_0 \cdot \pi r^2 + \sigma_w \cdot 2 \pi r \dots \dots \dots (2)$$

oder

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{2 \sigma_w}{r \sigma_0} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Weil σ unbekannt war, musste man in der Gl. (1) für σ immer wohl σ₀ substituieren; diese letzte Grösse kann nämlich direkt gemessen werden. Der richtige Wert ζ₀ des elektrokinetischen Potentials ist also

$$\zeta_0(c) = \zeta(c) \frac{\sigma}{\sigma_0} = \zeta(c) \left(1 + \frac{2 \sigma_w}{r \sigma_0} \right) \dots \dots \dots (4)$$

Es ist klar, dass ζ₀ gefunden wird, indem man ζ mit einem Faktor multipliziert, der grösser ist als 1, und grösser wird, je enger die benutzte Kapillare ist, und je kleiner die Leitfähigkeit der untersuchten Lösung. Ein „normaler“ Verlauf von ζ₀, wie gestrichelt angegeben in der Fig. 1, ist also durchaus möglich.

Wir sind der Meinung, dass durch die unten beschriebenen Versuche bewiesen worden ist, dass die „abnormale“ ζ-Kurve in der Tat auf die hier gegebene Weise interpretiert werden muss; zugleich gestatteten unsere Messungen die Werte der Oberflächenleitfähigkeit σ_w, und die Werte von ζ₀ als Funktion der Konzentration zu bestimmen; der Wert von ζ₀ beträgt für c=0 ungefähr 225 mV, welcher also den bisherigen ζ-Wert von 43 mV, (welcher sich durch Anwendung der Gl. (1) auf die Messungs-

⁴⁾ M. V. SMOLUCHOWSKI, Physik. Z., 6, 529 (1905).
D. R. BRIGGS, J. Phys. Chem., 32, 641 (1928).
H. B. BULL and R. A. GORTNER, J. Phys. Chem., 35, 309 (1931).

ergebnisse an unsere engste Kapillare ergibt) um das fünffache übersteigt. Schliesslich konnte erklärt werden, weshalb die ζ-Kurven für BaCl₂ einen „normalen“ Verlauf zeigten.

§ 2. Die Funktion ζ₀(c) ist mit Hilfe der Gl. (4) aus Messungen an einer Kapillare schon deshalb nicht zu ermitteln, weil diese Gleichung noch die — vorläufig — unbekannt Funktion σ_w(c) enthält. Aus Messungen an zwei Kapillaren aus demselben Material aber von verschiedenen Radien kann man die Funktionen ζ₀(c) und σ_w(c) bestimmen; man beachte, dass für denselben Wert der Konzentration die Werte von ζ₀(c) für die beiden Kapillaren gleich sein müssen; dasselbe gilt für σ₀ und σ_w; dann gilt, auf Grund der Gl. (4), und mit $\frac{1}{r_1} = \varrho_1, \frac{1}{r_2} = \varrho_2$:

$$\zeta_0 = \zeta_1 \left(1 + \frac{2 \sigma_w \varrho_1}{\sigma_0} \right) = \zeta_2 \left(1 + \frac{2 \sigma_w \varrho_2}{\sigma_0} \right) \dots \dots \dots (5)$$

oder

$$\sigma_w = \frac{\sigma_0 \left(\frac{\zeta_2}{\zeta_1} - 1 \right)}{2 \left(\varrho_1 - \frac{\zeta_2}{\zeta_1} \varrho_2 \right)} \dots \dots \dots (6)$$

Hier bedeuten ζ₁, ζ₂, σ₀, ζ₀ und σ_w die Werte dieser Funktionen für eine bestimmte Konzentration, welche Konzentration man dann den ganzen Messbereich oder eine Anzahl diskrete Punkte dieses Bereiches durchlaufen lässt.

Mit Hilfe der Gl. (6) konnte σ_w(c) aus Strömungspotentialmessungen an zwei Kapillaren ermittelt werden; für das Konzentrationsgebiet von 0 bis 80 μ aeq. KCl/L. ergaben sich σ_w-Werte von 1,00 bis 3,18 · 10⁻⁸ mho (Vergl. Tabelle IV). Aus Gl. (5) und (6) folgt:

$$\zeta_0 = \frac{\zeta_1 \zeta_2 (\varrho_1 - \varrho_2)}{\zeta_1 \varrho_1 - \zeta_2 \varrho_2} \dots \dots \dots (7)$$

Die so erhaltene ζ₀(c)-Kurve zeigt in der Tat einen „normalen“ Verlauf.

Ein quantitativer Beweis für die Richtigkeit unserer Betrachtungen kann mit Hilfe einer dritten Kapillare erbracht werden, indem man aufs neue die Funktionen σ_w und ζ₀ bestimmt, diesmal aus den ζ-Werten bei jedesmal zwei gleichen Konzentrationen für die Kapillaren 1 und 3:

$$\sigma_w = \frac{\sigma_0 \frac{\zeta_3}{\zeta_1} - 1}{2 \left(\varrho_1 - \frac{\zeta_3}{\zeta_1} \varrho_3 \right)} \dots \dots \dots (6')$$

$$\zeta_0 = \frac{\zeta_1 \zeta_3 (\varrho_1 - \varrho_3)}{\zeta_1 \varrho_1 - \zeta_3 \varrho_3} \dots \dots \dots (7')$$

Die Werte von σ_w aus den Gl. (6) und (6') und die von ζ_0 aus den Gl. (7) und (7') müssen, wenn sie sich auf dieselbe Konzentration beziehen, übereinstimmen. Wir haben diese Uebereinstimmung folgenderweise verifiziert: Aus der Gleichstellung der ζ_0 -Werte folgt:

$$\frac{\zeta_1 \zeta_2 (\varrho_1 - \varrho_2)}{\zeta_1 \varrho_1 - \zeta_2 \varrho_2} = \frac{\zeta_1 \zeta_3 (\varrho_1 - \varrho_3)}{\zeta_1 \varrho_1 - \zeta_3 \varrho_3}$$

oder

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\frac{\zeta_1}{\zeta_2} \varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\varrho_1 - \varrho_3}{\frac{\zeta_1}{\zeta_3} \varrho_1 - \varrho_3}$$

oder

$$\frac{\frac{\zeta_1}{\zeta_3} \varrho_1 - \varrho_3}{\frac{\zeta_1}{\zeta_2} \varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\varrho_1 - \varrho_3}{\varrho_1 - \varrho_2} = \text{Const.} \dots \dots \dots (8)$$

In Worten: Der Wert des linken Gliedes der Gl. (8) muss konzentrationsunabhängig sein; der Wert dieser Konstante wird durch die Radien der benutzten Kapillaren gegeben.

§ 3. In Fig. 2 geben wir eine schematische Uebersicht über die benutzte Apparatur. Druck wird mit Hilfe einer Stickstoffbombe⁵⁾ gegeben; der Stickstoff wird befreit von CO₂; der Druck wird reguliert mit Hilfe einer Glasröhre S, welche unten in ein wagerechtes ausgezogenes Stück S' ausläuft, und in senkrechter Richtung verschiebbar in ein mit Wasser gefülltes Messglas gestellt ist; es wird darauf geachtet, dass die Bombe einen etwas zu grossen Druck gibt; der Stickstoffüberschuss entweicht durch S'; auf diese Weise kann der Druck auf einige Zehntel eines mm Wasserdruck konstant gehalten werden. Der Vierweghahn V ist der von KRUYT⁵⁾ beschriebene; in dem einen Stand steht Gefäss A in Verbindung mit dem konstanten Druck, und B mit der Atmosphäre, in dem andern Stand ist das Umgekehrte der Fall.

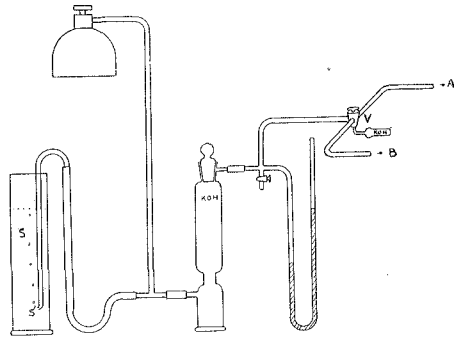


Fig. 2.

weicht durch S'; auf diese Weise kann der Druck auf einige Zehntel eines mm Wasserdruck konstant gehalten werden. Der Vierweghahn V ist der von KRUYT⁵⁾ beschriebene; in dem einen Stand steht Gefäss A in Verbindung mit dem konstanten Druck, und B mit der Atmosphäre, in dem andern Stand ist das Umgekehrte der Fall.

⁵⁾ H. R. KRUYT et R. RUYSSSEN, Proc. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 37. 498 (1934).

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit σ_0 mussten viele Fürsorgemassnahmen beachtet werden: Die Oberflächenleitfähigkeit übt ihren grössten Einfluss in dem Gebiet des sehr reinen Wassers aus; in diesem Gebiete

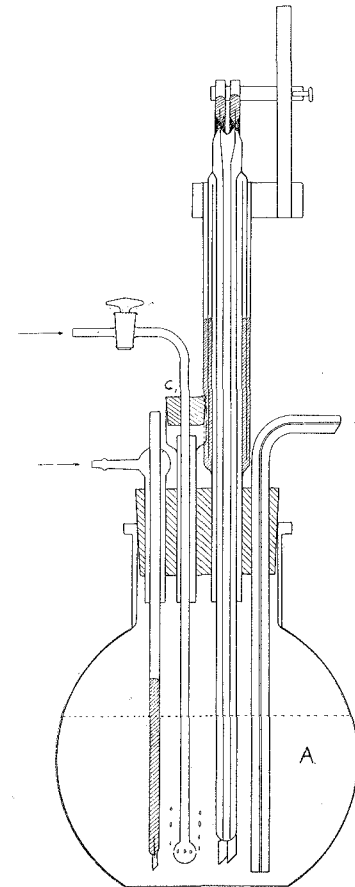


Fig. 3.

kann die mindeste Berührung mit CO₂-haltiger Luft einen grossen Einfluss auf die Leitfähigkeit und auf das Strömungspotential ausüben. Es war also notwendig, in den beiden Gefässen A und B über ein Elektrodenpaar von bekannter Widerstandskapazität zu verfügen; denn wenn A Ueberdruck hat, ist die Kapillare mit Flüssigkeit aus A gefüllt und muss die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in A in Rechnung gebracht werden, im anderen Fall die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in B.

Es zeigte sich nun, dass die Anwesenheit eines solchen Elektrodenpaares in A die Messung des Strömungspotentials unmöglich macht; sie wurden deshalb als Tauch-Elektrodenpaare ausgeführt. Der Abschluss von der Atmosphäre, welcher zugleich senkrechte Bewegung gestatten sollte, wurde durch Quecksilberabschluss zustandegebracht (Fig. 3). Die namhafte Höhe der Glaswände war notwendig, weil der Abschluss Gasdrucke von 40 cm Wasserdruck aushalten sollte. Die Elektrolytkonzentration in den Gefässen A und B wurde variiert, indem durch die

Oeffnung C₁ eine pipettierte Menge 0,001 n Elektrolytlösung in einem beständigen kräftigen Stickstoffstrom hinzugefügt wurde. Einige vorläufige Versuche wurden mit einer neuen Apparatur angestellt, bei welcher die Aenderung der Elektrolytkonzentration unter völligem Abschluss der Atmosphäre zustande gebracht wurde; dabei wurden einige Tropfen einer 0,01 n Elektrolytlösung aus Hilfsgefässen durch Stickstoffdruck in die Gefässe A und B gepresst.

Der ganze Apparat war auf Paraffin aufgestellt, und befand sich in einem abgeschirmten geerdeten Kasten; die Strömungspotentiale wurden mit einem Cambridge Elektrometerlampe Potentiometer gemessen; die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einer Kohlrausch-Brücke bestimmt; vor dem Telefon war ein Verstärker geschaltet.

§ 4. Den eigentlichen Messungen ging eine sorgfältige Bestimmung

der Widerstandskapazitäten der Tauch-Elektrodenpaare voran; diese wurden zu diesem Zweck mit einem Elektrodenpaar von bekannter Widerstandskapazität in einen grossen Becher eingetaucht, der eine sehr verdünnte Elektrolytlösung enthielt; die Konzentration dieser Lösung wurde variiert.

Die Radien der Jena 16^{III} Kapillaren wurden bestimmt, indem diese mit Quecksilber gefüllt wurden, die Menge Quecksilber gewogen, und die Länge der Kapillaren gemessen wurde; Resultat:

$$r_1 = 0,0111 \text{ cm}; \quad r_2 = 0,0256^5 \text{ cm}; \quad r_3 = 0,0388 \text{ cm}$$

$$\varrho_1 = 91,3 \text{ cm}^{-1}; \quad \varrho_2 = 39,0 \text{ cm}^{-1}; \quad \varrho_3 = 25,8 \text{ cm}^{-1}.$$

Nicht alle Strömungspotentialmessungen hatten einen gleich befriedigenden Verlauf; bei der KCl-Messung bereitete die mittlere Kapillare Schwierigkeiten, bei der BaCl₂-Messung die engste; die Ursache haben wir noch nicht feststellen können; ein neuer Apparat ist in Ausführung, bei dem die Kautschuk Stöpsel ganz vermieden sind; jedoch schienen uns die Resultate mit der heutigen Apparatur genügend interessant, um eine Publikation zu rechtfertigen.

In den Tabellen I₁, I₂ und I₃ findet man die Ergebnisse der Messungen für KCl; in den Tabellen II₁, II₂ und II₃ diese für BaCl₂; die Indizen 1, 2, 3 beziehen sich auf die Kapillaren 1, 2 und 3; die aus diesen Messungen mit Hilfe der Gl. (1) berechneten ζ-Werte findet man in Fig. 4 (für KCl) und Fig. 5 (für BaCl₂) dargestellt. Potentiale sind in mV, Drucke in mm Wasser gegeben.

TABELLE I₁. (KCl).

μ Aeq./L	0		2		6		10		20		40		100	
	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
A	156	1271	50	191	50	100	100	118	100	73	250	122	250	19
↓	126	1000	100	425	100	273	150	243	150	170	200	63	400	99
B	68	456	200	890	200	628	200	379	200	254	300	182	300	51
↓	35	150	250	1120	300	975	250	505	250	348	400	294	200	-9
A	165	1335	100	423	250	795	350	776	300	438	150	16	100	-62
↓	98	722							100	73				
E/P	4,66		4,65		3,48		2,61		1,82		1,11		0,52	
σ ₀	0,546 · 10 ⁻⁶		1,072 · 10 ⁻⁶		1,625 · 10 ⁻⁶		2,17 · 10 ⁻⁶		3,36 · 10 ⁻⁶		5,68 · 10 ⁻⁶		12,1 · 10 ⁻⁶	
ζ ₁	43		74,5		85		84,7		91,5		93,5		94,5	
B			50	260	50	210	100	312	100	291	100	199	150	200
↓			100	500	100	393	200	577	200	464	200	314	200	224
A			200	985	200	742	300	839	300	645	300	424	300	271
↓			250	1222	300	1103	150	439	250	549	150	252	400	322
↓									150	368	50	142	100	167
E/P	4,80		3,56		2,62		1,77		1,12		0,51			
σ ₀	1,055 · 10 ⁻⁶		1,61 · 10 ⁻⁶		2,2 · 10 ⁻⁶		3,39 · 10 ⁻⁶		5,73 · 10 ⁻⁶		12,2 · 10 ⁻⁶			
ζ ₁	76,0		86,3		86,5		90,0		96,5		94			

TABELLE I₂. (KCl).

μ Aeq./L	0		2		4		6		10		20		40		100	
	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
A	100	709	100	584	100	469	200	831	200	610	300	580	200	16	300	24
↓	150	1146	200	1242	200	1027	100	372	100	260	200	362	300	104	400	80
B	50	282	80	446	160	796	50	140	50	91	100	145	400	192	350	52
↓	80	544	150	902	120	576	150	600	150	438	50	38	350	149	250	0
A	120	885	200	1242	20	14	250	1059	350	1130	150	250	150	-22	150	-55
↓	150	1142	100	581	100	463	200	829	200	608	300	578	200	18	50	-110
E/P	8,65		6,55		5,57		4,60		3,47		2,18		0,48		0,54	
σ ₀	0,845 · 10 ⁻⁶		1,13 · 10 ⁻⁶		1,40 · 10 ⁻⁶		1,70 · 10 ⁻⁶		2,25 · 10 ⁻⁶		3,58 · 10 ⁻⁶		8,77 · 10 ⁻⁶		13,5 · 10 ⁻⁶	
ζ ₂	109,5		111,2		117,5		117,5		117		119		110		110	
B	70	1046	26	322	150	1206	200	1285	200	964	300	817	200	339		
↓	40	690	100	1100	100	851	100	691	250	1178	100	324	300	428		
A	50	808	50	609	50	461	150	986	150	746	150	444	400	523		
↓	95	1400	110	1300	80	685	50	389	50	313	350	944	250	382		
↓	80	1211	50	610	120	982	200	1285	200	961	400	1069	150	289		
E/P	13,20		9,85		7,45		6,10		4,33		2,52		0,90			
σ ₀	0,558 · 10 ⁻⁶		0,835 · 10 ⁻⁶		1,14 · 10 ⁻⁶		1,42 · 10 ⁻⁶		1,99 · 10 ⁻⁶		3,82 · 10 ⁻⁶		8,45 · 10 ⁻⁶			
ζ ₂	110		123		126		128		129		126		114			

TABELLE I₃. (KCl).

μ Aeq./L	0		2		4		6		10		20		30		50		100	
	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
A	100	1273	20	102	100	610	100	486	100	332	100	174	100	110	200	170	300	124
↓	60	750	60	472	60	333	150	760	200	742	200	419	200	282	300	271	400	185
B	20	216	100	845	20	52	200	1047	250	844	300	658	300	455	400	381	350	154
↓	40	484	140	1216	40	196	250	1326	150	535	350	776	400	629	350	325	250	93
A	80	1014	80	654	80	477	50	196	50	122	150	290	350	544	150	106	150	2
↓	100	1277	100	841	160	1040	100	478	100	330	100	168	250	367	100	52	200	62
↓					100	613						100	106	200	164	300	123	
E/P	13,10		9,15		7,05		5,65		4,10		2,44		1,72		1,11		0,59	
σ ₀	0,73 · 10 ⁻⁶		1,03 · 10 ⁻⁶		1,34 · 10 ⁻⁶		1,66 · 10 ⁻⁶		2,23 · 10 ⁻⁶		4,04 · 10 ⁻⁶		5,02 · 10 ⁻⁶		7,55 · 10 ⁻⁶		1,35 · 10 ⁻⁶	
ζ ₃	144		141		142		140,5		137		134		129		125,5		119	
B	100	1404	100	982	100	810	100	659	100	521	100	330	100	236	200	290	300	239
↓	60	878	60	621	160	1244	200	1208	200	947	200	590	300	607	400	519	400	300
A	20	352	20	270	120	954	150	927	300	1374	300	842	400	793	350	459	350	270
↓	40	618	40	447	20	242	50	365	250	1163	400	1100	250	513	150	224	250	209
A	80	1140	80	803	60	527	100	649	150	725	250	715	150	331	50	112	150	148
↓	100	1400	100	978	100	811			100	517	100	330	50	143	200	284	200	178
↓												100	234				300	240
E/P	13,05		9,00		7,15		5,60		4,33		2,56		1,84		1,15		0,62	
σ ₀	0,74 · 10 ⁻⁶		1,06 · 10 ⁻⁶		1,33 · 10 ⁻⁶		1,63 · 10 ⁻⁶		2,14 · 10 ⁻⁶		3,47 · 10 ⁻⁶		4,45 · 10 ⁻⁶		7,10 · 10 ⁻⁶		14,4 · 10 ⁻⁶	
ζ ₃	147		144		143		137		139		136		131		122		120	

TABELLE II₃ (Ba Cl₂)

μ Aeq./L	0		4		8		12		20		40		80	
	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
A	100	1292	160	962	200	800	100	200	100	112	100	14	200	10
↓	60	775	200	1196	300	1200	200	501	200	310	200	122	300	63
B	20	262	20	126	100	389	300	800	300	504	300	231	400	116
↓	80	1033	60	360	40	146	400	1095	400	710	400	338	200	12
↓	100	1285	100	600			100	196	100	108	100	13		
E/P	12,80		6,00		4,00		3,00		1,98		1,08		0,53	
σ ₀	0,737 · 10 ⁻⁶		1,15 · 10 ⁻⁶		1,57 · 10 ⁻⁶		2,02 · 10 ⁻⁶		2,88 · 10 ⁻⁶		4,94 · 10 ⁻⁶		9,32 · 10 ⁻⁶	
ξ ₃	142		103		94		90,5		85,4		80,8		74,0	
B	60	615	200	1071	200	780	100	409	100	299	100	210	200	200
↓	20	200	140	757	300	1151	200	698	200	501	200	317	300	357
↓	80	818	60	332	40	174	300	991	300	703	300	428	400	315
↓	120	1224	20	118	100	401	400	1288	400	906	400	537	100	142
↓	100	1020	100	542					100	296	100	205	200	200
E/P	10,40		5,40		3,75		2,92		2,01		1,08		0,57	
σ ₀	0,85 · 10 ⁻⁶		1,26 · 10 ⁻⁶		1,68 · 10 ⁻⁶		2,10 · 10 ⁻⁶		2,88 · 10 ⁻⁶		4,90 · 10 ⁻⁶		8,7 · 10 ⁻⁶	
ξ ₃	132		102,5		94,5		91,5		87,1		79,3		74,7	

§ 5. Wir fangen die Diskussion unserer Ergebnisse mit der Prüfung der Gl. (8) an: wenn dieser Gleichung nicht genügt wäre, so hätte es keinen Sinn, weiter zu versuchen, unsere Resultate mit Hilfe der § 2 zu interpretieren.

Wir haben die Werte des linken Gliedes der Gl. (8) für KCl für die Punkte 2,6, 20, 40, 80 μ Aeq./L berechnet; alle erforderlichen Daten findet man in Tabelle III.

TABELLE III, Zur Prüfung der Gl. (8) für KCl-Lösungen.

μ Aeq./L	ξ ₁	ξ ₂	ξ ₃	ξ ₁ ξ ₃	ξ ₁ ξ ₂	ξ ₁ q ₁ - q ₃	q ₁ - q ₃
						ξ ₁ ξ ₂ q ₁ - q ₂	q ₁ - q ₂
2	75	118	143	0,525	0,635	1,16	1,25
6	85,5	122,5	139	0,615	0,698	1,22	
20	91	122,5	134	0,680	0,742	1,27	
40	94,5	113	127,5	0,740	0,837	1,12	
80	95	110	121	0,785	0,864	1,15	

Die Grösse $\frac{\xi_1}{\xi_3} q_1 - q_3$ ist also in der Tat nahezu konzentrationsunabhängig; ihr numerischer Wert liegt in der Tat in der Nähe des Wertes, der unsere Theorie vorhersagt.

hängig; ihr numerischer Wert liegt in der Tat in der Nähe des Wertes, der unsere Theorie vorhersagt.

TABELLE II₁ (Ba Cl₁)

μ Aeq./L	0		4		8	
	P	E	P	E	P	E
A	100	732	180	543	200	416
↓	80	504	100	206	300	735
↓	50	171	60	31	400	1040
↓	120	975	260	885	150	268
↓	140	1214	160	445	100	112
↓					200	424
E/P	11,65		4,25		2,85	
σ ₀	0,53 · 10 ⁻⁶		1,08 · 10 ⁻⁶		1,54 · 10 ⁻⁶	
ξ ₃	92,7		69		66,8	
B	90	1298	225	1349	200	830
↓	60	900	200	1218	100	528
↓	20	360	100	754	50	382
↓	60	900	40	440	250	977
↓	90	1310	160	1011	350	1288
↓	70	1042			200	844
E/P	13,70		4,60		3,00	
σ ₀	0,454 · 10 ⁻⁶		0,94 · 10 ⁻⁶		1,44 · 10 ⁻⁶	
ξ ₃	93,5		65,8		65,1	

TABELLE II₂ (Ba Cl₂)

μ Aeq./L	0		4		8		12		20		40		80		120	
	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
A	100	808	200	554	200	400	200	254	200	200	13	300	400	28	200	-86
↓	50	346	300	1000	400	1020	300	492	300	300	177	400	88	200	300	-56
↓	80	620	250	776	350	868	400	736	400	344	250	400	-36	150	350	-42
↓	120	1004	150	330	150	230	350	610	350	262	50	250	-210	250	150	-100
↓	150	1290	200	555	100	69	150	125	250	120	200	120	-78	300	50	-129
E/P	9,45		4,50		3,20		2,42		1,60		0,87		0,45		0,30	
σ ₀	0,82 · 10 ⁻⁶		1,25 · 10 ⁻⁶		1,71 · 10 ⁻⁶		2,36 · 10 ⁻⁶		3,1 · 10 ⁻⁶		5,21 · 10 ⁻⁶		9,45 · 10 ⁻⁶		13,55 · 10 ⁻⁶	
ξ ₃	116		84,8		81,7		78,2		73		68		63,7		60,7	
B	100	864	200	1124	300	732	200	758	300	732	300	539	400	215	400	240
↓	50	209	100	592	400	901	300	1022	400	901	100	360	350	195	300	213
↓	80	606	20	165	250	646	250	896	250	645	250	490	250	153	200	185
↓	120	1134	50	322	150	476	150	629	150	476	400	624	150	109	100	157
↓	130	1268	150	847	50	305	50	369	50	305	300	534	50	66	50	142
↓			200	1122											200	184
E/P	13,40		5,32		3,56		2,65		1,74		0,87		0,45		0,31	
σ ₀	0,585 · 10 ⁻⁶		1,04 · 10 ⁻⁶		1,51 · 10 ⁻⁶		1,97 · 10 ⁻⁶		2,93 · 10 ⁻⁶		5,18 · 10 ⁻⁶		9,55 · 10 ⁻⁶		13,8 · 10 ⁻⁶	
ξ ₃	118,3		83,2		80,5		78,5		76,5		67,8		64,5		64,0	

Es hat jetzt einen Sinn, aus Messungen an zwei Kapillaren, — und dafür wählen wir 1 und 3 — die Werte von σ_w und ζ_0 mit Hilfe der Gl. (6') und (7') zu berechnen, welche letztere wir dazu in der Form:

$$\zeta_0 = \zeta_1 \frac{\rho_1 - \rho_3}{\frac{\zeta_1}{\zeta_3} \rho_1 - \rho_3}$$

schreiben.

Alle erforderlichen Daten finden sich in Tabelle IV:

TABELLE IV. $\sigma_w(c)$ und $\zeta_0(c)$ für KCl-Lösungen.

μ Aeq./L	σ_0	ζ_3	ζ_1	$\frac{\zeta_3}{\zeta_1}$	$\frac{\zeta_1}{\zeta_3}$	σ_w	ζ_0
2	$1,055 \cdot 10^{-6}$	143	75	1,905	0,524	$1,135 \cdot 10^{-8}$	222
6	$1,63 \cdot 10^{-6}$	139	85,5	1,627	0,615	$1,04 \cdot 10^{-8}$	184
20	$3,52 \cdot 10^{-6}$	134	91	1,475	0,678	$1,57 \cdot 10^{-8}$	165
40	$5,75 \cdot 10^{-6}$	127,5	94,5	1,350	0,742	$1,79 \cdot 10^{-8}$	147
80	$13,5 \cdot 10^{-6}$	121	95	1,275	0,785	$3,18 \cdot 10^{-8}$	136

Auffallend sind die hohen ζ_0 -Werte bei kleinen Konzentrationen; für Wasser mit 2μ Aeq. KCl beträgt der ζ_0 -Wert 222 mV, der (gemessene)

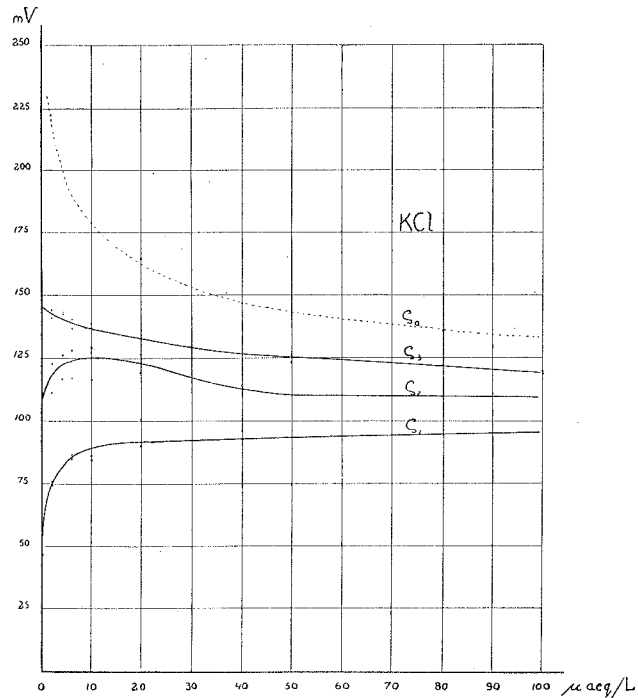


Fig. 4.

ζ_1 -Wert 75 mV! Und dann beachte man, dass unser reinstes Wasser noch immer — beurteilt nach seiner Leitfähigkeit — ungefähr 10μ Aeq./L.

Elektrolyt enthält. Ein Extrapolationsversuch der ζ_0 -Kurve auf die Konzentration $c=0$ schien uns deshalb nicht zu rechtfertigen, weil auf dem Trajekt $c=0$ bis $c=10 \mu$ Aeq./L. andere Elektrolyte als die von uns untersuchten (KCl und BaCl₂) eine Rolle spielen, und der Verlauf der ζ_0 -Kurve stark von der Art des anwesenden Elektrolyten abhängt.

Wir sehen weiter, dass der Wert von σ_w mit der Konzentration zunimmt (Fig. 6), wie auch erwartet werden kann.

Wir wollen jetzt unsere Resultate mit BaCl₂-Lösungen besprechen; weil die erste Kapillare nur wenige gute Resultate lieferte, konnte die Gl. (8) nur bei drei Konzentrationen geprüft werden (Tabelle V).

TABELLE V. Zur Prüfung der Gl. (8) für BaCl₂-Lösungen.

μ Aeq./L	ζ_1	ζ_2	ζ_3	$\frac{\zeta_1}{\zeta_3}$	$\frac{\zeta_1}{\zeta_2}$	$\frac{\zeta_1}{\zeta_3} \rho_1 - \rho_3$	$\frac{\rho_1 - \rho_3}{\rho_1 - \rho_2}$
0	93	117	137	0,68	0,795	1,08	
4	67,5	84	103	0,65	0,804	0,995	1,25
8	66	81	94,5	0,70	0,815	1,07	

Hier ist die Uebereinstimmung noch unbefriedigend. Für die am besten gemessenen Kapillaren 2 und 3 berechnen wir wiederum die Werte von ρ_w und σ_0 mit Hilfe der Gl. (6') und (7'), welche jetzt lauten:

$$\sigma_w = \frac{\sigma_0 \left(\frac{\zeta_3}{\zeta_2} - 1 \right)}{2 \left(\rho_2 - \frac{\zeta_3}{\zeta_2} \rho_3 \right)} \dots \dots \dots (6'')$$

$$\zeta_0 = \zeta_2 \frac{\rho_2 - \rho_3}{\frac{\zeta_2}{\zeta_3} \rho_2 - \rho_3} \dots \dots \dots (7'')$$

Die für die beiden Berechnungen erforderlichen Daten sind in Tabelle VI zusammengefasst; die Resultate sind in Fig. 5 veranschaulicht.

TABELLE VI. $\sigma_w(c)$ $\zeta_0(c)$ für BaCl₂-Lösungen.

μ Aeq./L	σ_0	ζ_3	ζ_2	$\frac{\zeta_3}{\zeta_2}$	$\frac{\zeta_2}{\zeta_3}$	σ_w	ζ_0
4	$1,12 \cdot 10^{-6}$	102	84	1,213	0,825	$1,53 \cdot 10^{-8}$	173
20	$2,90 \cdot 10^{-6}$	86	74	1,164	0,86	$2,64 \cdot 10^{-8}$	127
40	$5,10 \cdot 10^{-6}$	80	68	1,178	0,85	$5,28 \cdot 10^{-8}$	121
80	$9,25 \cdot 10^{-6}$	74,5	64	1,164	0,86	$8,41 \cdot 10^{-8}$	110

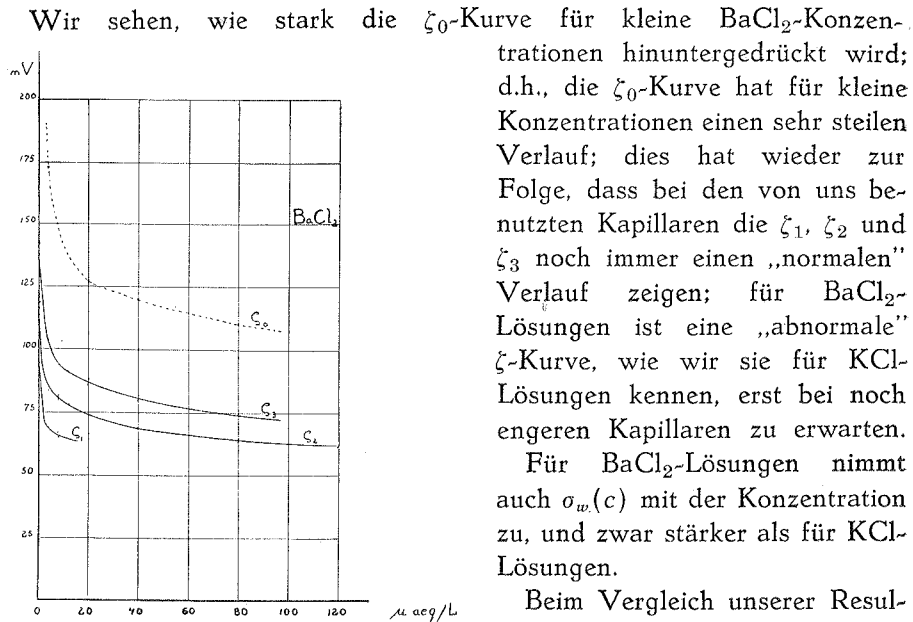


Fig. 5.

Beim Vergleich unserer Resultate für die Oberflächenleitfähigkeit mit denen anderer Forscher zeigt sich Folgendes: So viel uns bekannt, haben nur MCBAIN und Mitarbeiter⁶⁾ und URBAN, WHITE und Mitarbeiter⁷⁾ sich mit der Bestimmung der Oberflächenleitfähigkeit beschäftigt, und zwar immer

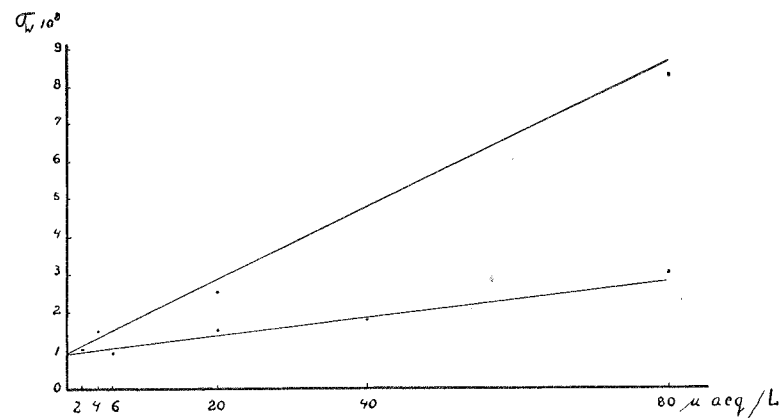


Fig. 6.

- ⁶⁾ J. W. MCBAIN, C. R. PEAKER and A. M. KING, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3294 (1929).
 J. W. MCBAIN and C. R. PEAKER, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1033 (1930).
 J. W. MCBAIN and J. F. FOSTER, *J. Phys. Chem.*, **39**, 331 (1935).
⁷⁾ H. L. WHITE, L. C. VAN ATTA and E. A. VAN ATTA, *J. Phys. Chem.*, **36**, 1364 (1932).
 H. L. WHITE, F. URBAN and E. A. VAN ATTA, *J. Phys. Chem.*, **36**, 1371, 3152 (1932).
 F. URBAN, H. L. WHITE and E. A. STRASSNER, *J. Phys. Chem.*, **39**, 311 (1935).
 H. L. WHITE, B. MONAGHAN and F. URBAN, *J. Phys. Chem.*, **40**, 207 (1936).

auf direktem Wege; sie sind dabei zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt; der Vergleich mit unseren Ergebnissen wird durch den Umstand erschwert, dass sie ihre Messungen immer bei viel höheren KCl -Konzentrationen ausgeführt haben wie wir. WHITE, URBAN und VAN ATTA⁸⁾ haben die Messungen MCBAIN's auf $c = 5 \cdot 10^{-4}$ n KCl extrapoliert; und errechnen dann σ_w (MCBAIN) = $10 \cdot 10^{-8}$ mho. Für diese Konzentration haben sie selbst σ_w (WHITE) = $0,224 \cdot 10^{-8}$ mho gefunden, was einen Unterschied von einem Faktor 45 ausmacht. Extrapolieren wir unsere Werte hinauf, so finden wir für $500 \mu \text{ aeq./L.}$ $\sigma_w = 14 \cdot 10^{-8}$ mho. also in der Nähe des MCBAIN'schen Wertes. Befriedigend ist auch, dass die σ_w -Werte von KCl - und BaCl_2 -Lösungen demselben Wert für $c = 0$ zustreben; aus beiden Versuchsreihen folgt für unser reinstes Wasser: $\sigma_w = 1 \cdot 10^{-8}$ mho.

⁸⁾ H. L. WHITE, F. URBAN and E. A. VAN ATTA, *J. Phys. Chem.*, **36**, 3152 (1932).