Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie". (A) 177, 29—39. 1936.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden.

Von

A. J. Rutgers und J. Th. G. Overbeek.

(Mitteilung aus dem Laboratorium voor physische scheikunde der Ryks universiteit Gent.)

(Eingegangen am 2. 6. 36.)

§ 1. Es wird an die bekannte Paradoxie erinnert, daß für viele Sole die aus der Elektrophoresegeschwindigkeit berechnete Teilchenladung um einige Größenordnungen kleiner herauskommt als die Ladung, welche man aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet. Der übliche Erklärungsversuch wird kritisiert.

§ 2. Für ein Kolloidteilchen wird folgendes Modell vorgeschlagen: Das zentrale Teilchen sei umgeben durch eine festhaftende Wasserschicht („Smoluchowski-Schicht"); die Gegenionen in dieser Schicht seien frei beweglich in bezug auf das festsitzende Wasser; weiter draußen befinden sich die übrigen Gegenionen im freien Wasser.

§ 3. Für dieses neue Modell wird die Elektrophoresegeschwindigkeit berechnet; dieses geschieht in zwei Schritten: Erst einmal wird die Geschwindigkeit auf Grund des Stokesschen Gesetzes berechnet; dann wird diese Geschwindigkeit korrigiert für den Elektrophoreseeffekt der Gegenionenatmosphäre; für das neue Modell kommt die alte Helmholtz-Debye-Hückelsche Formel heraus; die Elektrophoresegeschwindigkeit wird bestimmt durch die Ladung der Gegenionen, welche sich im freien Wasser befinden.

§ 4. Für das neue Modell wird die elektrische Leitfähigkeit berechnet; es zeigt sich, daß scheinbar alle Gegenionen, sowohl diejenige der Smoluchowski-Schicht als die im freien Wasser, sich mit ihrer ganzen Beweglichkeit am Elektrizitätstransport beteiligen. Aus der Leitfähigkeit berechnet man also eine andere Ladung als aus der Elektrophoresegeschwindigkeit; damit ist die Lösung der Paradoxie gegeben.

§ 5. Für das zentrale Teilchen wird der Relaxationseffekt diskutiert; für die Gegenionenatmosphäre werden die verschiedenen elektrophoretischen Effekte und deren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit berechnet.

§ 1. In der kolloidchemischen Literatur befaßt man sich eingehend mit folgender Paradoxie: Die „freie" Ladung der Kolloidteilchen, wie man sie aus ihrer Elektrophoresegeschwindigkeit (E.G.) berechnet, ist für viele Sole um einige Größenordnungen kleiner als die, welche man aus der elektrischen Leitfähigkeit (Lf.) der Sole berechnet. So sagen Pauli-Valko[1]: „Wir sehen ausnahmslos, daß

[1] Pauli-Valko, Elektrochemie der Kolloide. S. 275.

die Ladungszahl, welche man dem Kolloidion auf Grund seiner Teilchengröße und Wanderungsgeschwindigkeit zuschreiben würde, nicht nur einen Bruchteil der von ihm wirklich getragenen Gesamtladung, sondern auch der freien Ladung der Gegenionen beträgt.“ Und etwas weiter[1]: „Wenn wir annehmen, daß die analoge Berechnung nach MÜLLER auch für die in der obigenTabelle mitgeteilten Sole ähnliche Resultate liefern würde, dann wäre die Kluft zwischen den elektrochemisch ermittelten und den berechneten Werten der Ladung kaum überbrückbar. Bei den Edelmetallsolen wächst dieser Widerspruch noch ganz gewaltig an.“ Und schließlich:[2] „Beim Vergleich der experimentellen Werte der Kolloidsalzleitfähigkeiten mit den auf Grund der Beziehung der Teilchengröße und Wertigkeit berechneten, ... stellt man ... eine Abweichung in dem Sinne fest, daß die experimentellen Werte der Kolloidsalzleitfähigkeit um Größenordnungen höher liegen. Worin die Ursache dieser Diskrepanz gelegen ist, wissen wir vorläufig nicht.“

An Versuchen, einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit zu finden, hat es nicht gefehlt. Im allgemeinen beruhen diese auf folgender Überlegung: Aus der gemessenen E.G. v_0 berechnet man das elektrokinetische ζ-Potential mit Hilfe der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-DEBYE-HÜCKELschen Gleichung[3])

$$v_0 = DE\,\zeta/6\,\pi\,\eta. \tag{1}$$

Wir haben als Zahlenfaktor 6 gewählt; damit lassen wir also in dieser Abhandlung die interessanten Resultate HENRYS[4]) außer acht.

Wenn man sich erlaubt, diejenigen Näherungen einzuführen, die für die DEBYE-HÜCKELsche[5]) Theorie der starken Elektrolyte charakteristisch sind, so findet man folgenden Zusammenhang zwischen ζ-Potential und Teilchenladung ne

$$ne = D\,\zeta\,R\,(1+\varkappa R). \tag{2}$$

In dieser Gleichung ist R der Radius des Teilchens, und $\varkappa$ die reziproke Länge aus der Elektrolyttheorie. Aus der Gleichung (2) ist ersichtlich, daß man bei einem bestimmten Wert von ζ noch jeden erwünschten Wert für die Ladung bekommen kann, wenn man

---

[1]) loc. cit., S. 276. [2]) loc. cit., S. 280. [3]) v. SMOLUCHOWSKI, M., Graetz' Handbuch II, 1921. S. 381. DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **25** (1924) 49, 204. [4]) HENRY, D. C., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 106. [5]) DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **24** (1923) 185, 305.

für den Faktor $(1+\varkappa R)$ einen genügend großen Wert einsetzt. In dieser Weise gelingt es in der Tat, die elektrophoretische Ladung an die aus der Leitfähigkeit ermittelten Ladung anschließen zu lassen. Das Unglück ist nur, daß man auf diese Weise zu ganz absurden Werten von $\varkappa$ geführt wird. Wir sind dann auch der Meinung, daß der Grund der Schwierigkeit tiefer liegt, und gesucht werden muß in dem zugrunde gelegten Modell.

§ 2. In den bisherigen Betrachtungen wurde, wohl in Anlehnung an STERN[1]) angenommen, daß die Gegenionen der STERN-Schicht unbeweglich mit dem Kolloidteilchen verbunden sind. Jedoch stehen viele Beobachtungen mit dieser Annahme im Widerspruch. So haben VERWEY und KRUYT[2]) wahrgenommen beim AgJ-Sol, daß zugefügte Pb^{2+}-Ionen praktisch keine Zeit brauchten, ihre Plätze in der Doppelschicht einzunehmen. Wir schlagen also folgendes Modell vor: Die Ladung des zentralen Teilchens sei $(n+n')e$; eine Flüssigkeitshülle hafte fest an der Wand des zentralen Teilchens, die „SMOLUCHOWSKI-Schicht"; da draußen befinde sich das freie Wasser. Die Gegenionen hat man früher, mit Rücksicht auf direkte Messungen der Doppelschichtkapazität, eingeteilt in eine STERN-Schicht und eine GOUY-Schicht. Für unser Problem ist nur ihre Verteilung über die SMOLUCHOWSKI-Schicht und das freie Wasser wichtig. Wir nehmen an: In der FREUNDLICH-Schicht befinden sich n', im freien Wasser n-Gegenionen (Ladung $-n'e$ bzw. $-ne$). Und zwar denken wir uns alle Gegenionen frei beweglich, die in der SMOLUCHOWSKI-Schicht also frei beweglich in bezug auf das festhaftende Wasser. Ohne Zweifel befindet sich die STERN-Schicht (welcher Ausdruck, ebenso wie die GOUY-Schicht, sich auf die Ionen bezieht), innerhalb der SMOLUCHOWSKI-Schicht (welcher Ausdruck sich auf die Flüssigkeit bezieht). Auf diese Weise kann man schon einen Eindruck gewinnen über die zu erwartende Größe von n' und n[3]).

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß unser Begriff „Ladung" sich am besten deckt mit dem PAULI-VALKOschen Begriff der

---

[1]) STERN, O., Z. Elektrochem. **30** (1924) 508. Vgl. i. B. S. 510: „. . . während andererseits die Existenz der elektrokinetischen Erscheinungen zeigt, daß ein Teil der negativen Belegung gegen die Grenzfläche verschiebbar ist." [2]) VERWEY, E. J. W. und KRUYT, H. R., Z. physik. Chem. (A) **167** (1934) 312. [3]) Zur Erklärung der Oberflächenleitung haben F. URBAN, H. L. WHITE und E. A. STRASSNER (J. physic. Chem. **39** (1935) 311 und 331) ein ähnliches Bild entworfen.

„freien“ Ladung[1]); auch wir sind auf die Möglichkeit vorbereitet, aus der Zusammensetzung des Kolloids oder aus titrimetrischen Messungen einen größeren Ladungswert zu errechnen, weil das Kolloid, so wie es vorliegt, nicht vollständig dissoziiert zu sein braucht. Die so gefundene Ladung nennen PAULI-VALKO die „Gesamtladung“. Für unser Problem, die E.G. und die Lf. ist nur die Ladung und die Verteilung der Gegenladung über die SMOLUCHOWSKI-Schicht und das freie Wasser von Interesse.

§ 3. Es ist klar, daß E.G. und Lf. für das neue Modell neu berechnet werden müssen. In der Arbeit von DEBYE und HÜCKEL[2]) verläuft die Berechnung der E.G. in zwei Schritten: Erst einmal wird aus Ladung, Feldstärke, Teilchenradius und innerer Reibung auf Grund des STOKESschen Gesetzes die Geschwindigkeit des Teilchens berechnet; für das alte Modell (festhaftende STERN-Gegenionen, deren Anzahl n' sei) findet man

$$k = \{(n+n')\,e - n'e\}\,E = ne\,E, \tag{3}$$

$$v_0' = \frac{k}{6\pi\eta R} = \frac{neE}{6\pi\eta R}, \tag{4}$$

für das neue

$$k = (n+n')\,eE. \tag{5}$$

Der zweite Schritt besteht in der Berechnung der Bremswirkung der Gegenionen (des sogenannten Elektrophoreseeffektes). Weil für unser Modell die Gegenionen über zwei hydrodynamisch verschiedene Medien verteilt sind, müssen wir unterscheiden:

A. Die Bremswirkung der Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht.

B. Die Bremswirkung der Gegenionen im freien Wasser.

Für die n'-Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht gilt: Ihre Bewegung ist gleichförmig, die totale auf sie wirkende Kraft also gleich Null. Die Reibungskraft, von dem Wasser auf ein Ion ausgeübt, ist also entgegengesetzt gleich der vom Felde ausgeübten Kraft $-eE$. Wegen Aktion = Reaktion übt dann das Ion eine Kraft $-eE$ aus auf das Wasser, und damit auf das zentrale Teilchen, weil das Wasser fest damit verbunden ist. Zusammen mit der Kraft (5) finden wir also

$$k = (n+n')\,eE - n'eE = neE, \tag{6}$$

$$v_0' = neE/6\pi\eta R. \tag{7}$$

---

[1]) PAULI-VALKO, loc. cit., S. 73. [2]) DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **25** (1924) 49, 204.

Für die E.G. ist es also belanglos, ob die Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht als fest oder frei angenommen werden.

Jetzt muß noch die Bremswirkung der Gegenionen im freien Wasser untersucht werden. Für diese Berechnung könnten wir einfach auf die Arbeit von DEBYE und HÜCKEL[1]) verweisen. Wir glauben aber, die Rechnung in sehr elementarer Weise durchgeführt zu haben, und deshalb möge unsere Ableitung hier mitgeteilt werden:

Wir schicken einige Bemerkungen voraus über die POISSONsche Gleichung

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\cdot\varrho \tag{8}$$

oder aber

$$4\pi\varrho = -D\,\Delta\psi. \tag{9}$$

Weiter gilt, wenn nur Kugelsymmetrie in Betracht kommt

$$\Delta\psi = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\cdot\psi) \tag{10}$$

und auch

$$\Delta\psi = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right). \tag{11}$$

Wenn die elektrische Dichte in einer Distanz r gleich $\varrho(r)$ ist, so übt das Feld auf eine Kugelschale vom Radius r eine Kraft dk aus

$$dk = 4\pi r^2\varrho(r)\,E\,dr. \tag{12}$$

Diese Kraft teilt der Kugelschale, und damit der Wasserkugel, deren Begrenzung sie ist, den Geschwindigkeitsbeitrag dU[2]) mit

$$dU = \frac{dk}{6\pi\eta r} = \frac{E}{6\pi\eta}\,4\pi r\varrho(r)\,dr. \tag{13}$$

Mit Hilfe von (9) und (10) findet man

$$dU = -\frac{DE}{6\pi\eta}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi)\,dr \tag{14}$$

$$U = \int_R^{\infty} dU = -\frac{DE}{6\pi\eta}\frac{d}{dr}\left[(r\psi)\right]_R^{\infty} = \frac{DE}{6\pi\eta}\frac{d}{dR}(R\psi). \tag{15}$$

Diese Geschwindigkeit U hat man zu v_0' [Gleichung (7)] zu addieren, um die E.G. v_0 zu erhalten:

$$v_0 = v_0' + U. \tag{16}$$

Die in (7) vorkommende Ladung ne muß jetzt noch ausgedrückt werden in ψ. Es gilt:

$$-ne = \int_R^{\infty} 4\pi r^2\varrho(r)\,dr. \tag{17}$$

---

[1]) DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **25** (1924) 49, 204. [2]) Vgl. L. ONSAGER (Physik. Z. **27** (1926) 388), wo diese Methode benutzt wird, um den Elektrophoreseeffekt bei Elektrolyten zu berechnen.

Mit Hilfe von (9) und (11) findet man

$$-ne = -\int\limits_R^{\infty} D \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) dr = DR^2 \frac{d\psi}{dR}, \tag{18}$$

$$v_0' = -\frac{DER}{6\pi\eta}\frac{d\psi}{dR}. \tag{19}$$

Aus (16), (15) und (19):

$$v_0 = -\frac{DER}{6\pi\eta}\frac{d\psi}{dR} + \frac{DE}{6\pi\eta}\frac{d}{dR}(R\psi) = \frac{DE\psi_R}{6\pi\eta} = \frac{DE\zeta}{6\pi\eta}. \tag{20}$$

Wir sind für das neue Modell für die E.G. zum alten Helmholtz-Debye-Hückelschen Resultat gelangt. Bis jetzt ist nirgends von einer speziellen Form der Funktion $\psi(r)$ Gebrauch gemacht. Nur sollen im Unendlichen $d/dr\,(r\psi)$ und $r^2(d\psi/dr) = 0$ werden.

Wenn man einen Schritt weiter gehen will, und die K.G. ausdrücken will als Funktion der Ladung (ne), muß man diese Allgemeinheit preisgeben. Wir setzen

$$\psi(r) = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{21}$$

Dann gilt

$$\frac{d\psi}{dr} = -A\frac{e^{-\varkappa r}}{r^2} - \varkappa A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{22}$$

$$r\frac{d\psi}{dr} = -(1+\varkappa r)\psi, \tag{23}$$

$$R\frac{d\psi}{dR} = -(1+\varkappa R)\zeta. \tag{24}$$

Aus (18) und (24) folgt:

$$ne = D\zeta R(1+\varkappa R) \tag{25}$$

in Übereinstimmung mit (2).

Aus (20) und (25) folgt schließlich noch

$$v_0 = \frac{neE}{6\pi\eta R}\frac{1}{1+\varkappa R}. \tag{26}$$

Unter den üblichen Versuchsbedingungen ($\varkappa = 10^5$, $R = 2\cdot 10^{-6}$) ist $1+\varkappa R$ nicht sehr von 1 verschieden. Man kann also sagen, daß man bei der Messung der E.G. die Ladung ($-ne$) der Gegenionen im freien Wasser bestimmt.

§ 4. Die elektrische Leitfähigkeit σ ist definiert durch die Gleichung

$$I = \sigma E. \tag{27}$$

Wir berechnen jetzt den Leitfähigkeitsbeitrag von einem Kolloidteilchen und seinen Gegenionen. Die Ladung des zentralen Teilchens, an das keine Gegenionen haften, ist $(n+n')e$; der Elektrizitätstransport durch das zentrale Teilchen I_1 beträgt

$$I_1 = (n+n')ev_0. \tag{28}$$

Die Geschwindigkeit u der Gegenionen in bezug auf das umgebende Wasser beträgt

$$u = -\frac{eE}{6\pi\eta a}, \tag{29}$$

wo a der Radius des Gegenions ist[1]).

Der Elektrizitätstransport durch die Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht (Ladung $-n'e$, Geschwindigkeit v_0+u) beträgt

$$J_1 = -n'e\,(v_0+u). \tag{30}$$

Der Elektrizitätstransport durch die Gegenionen im freien Wasser beträgt, wenn wir einen Augenblick von ihrer wechselseitigen Beeinflussung absehen

$$J_2 = -neu. \tag{31}$$

Für den totalen Strom finden wir

$$\left.\begin{aligned} I = I_1 + J_1 + J_2 &= (n+n')ev_0 - n'e(v_0+u) - neu \\ &= nev_0 - (n+n')eu. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Beide Terme des rechten Gliedes der Gleichung (32) sind positiv; v_0 und u sind gewöhnlich von derselben Größenordnung; nur wenn das H-Ion als Gegenion auftritt, ist u zehnmal größer als v_0.

Man kann die Gleichung (32) so interpretieren, daß der totale Strom I sich scheinbar zusammensetzt aus einem Beitrag des zentralen Teilchens, das mit seiner elektrophoretischen Geschwindigkeit v_0 seine elektrophoretische Ladung ne transportiert, und einem Beitrag der Gegenionen, die alle einfach mit ihrer ganzen Geschwindigkeit u ihre Ladung $-e$ transportieren. Aus der gemessenen Leitfähigkeit kann man also nach Abzug des (aus E.G. Messungen zu bestimmenden) Termes nev_0 die Größe $(n+n')eu$, und wenn die Art der Gegenionen und damit u bekannt ist, $n+n'$ bestimmen.

Wenden wir unser Resultat an auf einen konkreten Fall; dazu wählen wir einen der schlimmsten Fälle, die in der Literatur vorliegen: Das von PAULI und FUCHS, und WINTGEN studierte Goldsol[2]). Für dieses Sol berechnet man aus der E.G. eine Ladungszahl 30, aus

[1]) Man könnte eventuell einer abgeänderten Beweglichkeit der Ionen in der SMOLUCHOWSKI-Schicht Rechnung tragen, indem man für die Ionen in dieser Schicht

$$u = -eE/6\pi\eta' a \tag{29a}$$

setzt. [2]) PAULI-VALKO, S. 497ff.

der Lf. 40000. „Die Abweichung beträgt mehr als das 1000fache“[1]). Nach unserer Auffassung bedeuten diese Meßresultate, daß von der Gegenladung von 40000 Elementarladungen ungefähr 0·1 % im freien Wasser sitzt, und der Rest sich in der SMOLUCHOWSKI-Schicht befindet. Bei Solen mit hoher Teilchenladung scheint immer nur ein verschwindend kleiner Prozentsatz der Gegenionen sich im freien Wasser zu befinden, und immer fast alles in der SMOLUCHOWSKI-Schicht. Warum das so ist, wissen wir nicht, so lange wir theoretisch nicht die Kräfte kennen, welche das Verteilungsgleichgewicht über STERN-Schicht und GOUY-Schicht bestimmen. Umgekehrt kann man sagen, daß man mit Hilfe der hier gegebenen Betrachtung, falls sie richtig ist, in der Bestimmung der E.G. und der Lf. ein Mittel hat, von der experimentellen Seite her nähere Einsicht in diese Kräfte zu gewinnen.

§ 5. Zum Schluß seien hier noch einige Verfeinerungen der Berechnung mitgeteilt. Für die E.G. erhebt sich die Frage, ob nicht der Relaxationseffekt der Gegenionenatmosphäre berücksichtigt werden kann. Dieser Effekt, der mit dem Quadrat der Teilchenladung, in unserem Falle also mit $(n+n')^2$ wächst, droht sogar sehr wichtig zu werden. Einer exakten Behandlung widerstrebt aber folgende fundamentelle Schwierigkeit: Der Relaxationseffekt ist eine Folge der Störung in der Kugelsymmetrie der Gegenionenverteilung durch die Wanderung des zentralen Teilchens. Von den Kräften aber, die die Wiederherstellung der Kugelsymmetrie anstreben, ist die wichtigste, die, welche die Anhäufung der Gegenionen in der STERN-Schicht bewirkt, fast unbekannt. Deshalb haben wir unsere Versuche, den Relaxationseffekt abzuschätzen, vorläufig aufgegeben.

Im § 4 wurde bei der Berechnung der E.G. des zentralen Teilchens dem Umstand Rechnung getragen, daß die umgebende Wasserhülle entgegengesetzt geladen ist, und dadurch sich in entgegengesetzter Richtung bewegt. In der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte hat man diesen „Elektrophoreseeffekt“ nur für Ionen der einen Sorte zu berechnen; das Resultat kann dann sogleich auf die anderen Ionen angewandt werden. Dies ist nicht der Fall für ein Kolloidteilchen und seine Gegenionen; auf Grund des großen

[1]) PAULI und FUCHS erwähnen die Möglichkeit, daß infolge des Auftretens von Amikronen die Zahl 40000 zu hoch ist. Man müßte aber sehr unwahrscheinliche Annahmen über Zahl und Größe dieser Amikronen machen, um nur damit die Diskrepanz verschwinden zu lassen.

Unterschiedes, der zwischen einem Kolloidion und seinem Gegenion besteht. Für die Gegenionen müssen wir also separat berechnen, wie sehr ihre Bewegung durch ihre wechselseitige Beeinflussung verstärkt, und wie sehr sie durch das zentrale Teilchen geschwächt wird.

Wir fassen die Gegenionenladung in Kugelschalen zusammen und berechnen für eine Schale den Geschwindigkeitsbeitrag dU, den sie auf Grund von Gleichung (13) erhält. Der Betrag dU wird vollständig mitgeteilt an die umschlossene Wasserkugel und die darin befindliche Gegenionenladung, was zu einem Strombeitrag dJ_3 Anlaß gibt; Integration über alle Kugelschalen gibt J_3.

Aber der Geschwindigkeitsbeitrag dU beeinflußt auch die außen befindliche Flüssigkeit und ihre Gegenionenladung; dieses führt zu einem Strombeitrag dJ_4 und nach Integration zu einem Strom J_4.

Schließlich beeinflußt die Geschwindigkeit v'_0, die das Feld dem zentralen System (Teilchen + Smoluchowski-Schicht) erteilt, die umgebende Flüssigkeit und deren Ladung; hieraus berechnet sich der negative Strom J_5.

Die Rechnungen konnten nicht mit der Allgemeingültigkeit vom § 3 durchgeführt werden; wir hatten uns der Gleichung (21) zu bedienen; nach (14) und (21) gilt:

$$d\,U(r) = -\frac{D E \varkappa^2}{6\pi\eta} A\, e^{-\varkappa r} dr. \tag{33}$$

Die innen befindliche Gegenionenladung $g\,(r)$ beträgt nach (9), (11) und (21)

$$\left.\begin{aligned} g(r) &= \int_R^r 4\pi r^2 \varrho(r)\, dr = -D\int_R^r \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) dr = -D\left[r^2\frac{d\psi}{dr} - R^2\frac{d\psi}{dR}\right] \\ &= -DA\left[(1+\varkappa R)\, e^{-\varkappa R} - (1+\varkappa r)\, e^{-\varkappa r}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Der Strombeitrag dJ_3 beträgt

$$dJ_3 = g(r)\, d\,U(r) = \frac{D^2 A^2 E\varkappa}{6\pi\eta}\left[(1+\varkappa R)\, e^{-\varkappa(R+r)} - (1+\varkappa r)\, e^{-2r\varkappa}\right] dr, \tag{35}$$

$$J_3 = \int_R^\infty dJ_3 = \frac{D^2 A^2 E\varkappa}{6\pi\eta}\,\frac{2\varkappa R+1}{4}\, e^{-2\varkappa R}. \tag{36}$$

Berechnung des Stromes J_4:

Eine Kugelschale vom Radius r_1, welche sich bewegt mit einer Geschwindigkeit v_0, erteilt einem außen befindlichen Volumelement (r, ϑ) die Geschwindigkeitskomponente v_x gegeben durch

$$v_x = \frac{v_0 r_1}{4r}\left[3 + \frac{r_1^2}{r^2} + 3\left(1 - \frac{r_1^2}{r^2}\right)\cos^2\vartheta\right]. \tag{37}$$

Für unsere Kugelschale vom Radius r_1 gilt

$$v_0 = d\,U = -\frac{D\,E\,\varkappa^2}{6\,\pi\,\eta}\,A\,e^{-\varkappa r_1}\,d\,r_1. \tag{38}$$

Für den Stromtransport durch die Ladungen aus dem Volumelement

$$d\,\tau = 2\,\pi\,r^2 \sin\vartheta\,d\,\vartheta\,d\,r \tag{39}$$

finden wir

$$\left.\begin{aligned} d^3 J_4 = -\,2\,\pi r^2 \varrho(r)\,d\,r\,\frac{D\,A\,E\,\varkappa^2}{6\,\pi\,\eta}\,e^{-\varkappa r_1} \\ d\,r_1\,\frac{r_1}{4\,r}\left[\left(3+\frac{r_1^2}{r^2}\right)\sin\vartheta + 3\left(1-\frac{r_1^2}{r^2}\right)\cos^2\vartheta\sin\vartheta\right]d\,\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Die Integration nach D ergibt:

$$\left.\begin{aligned} d^2 J_4 &= -\,4\,\pi r^2 \varrho(r)\,d\,r\,\frac{D\,A\,E\,\varkappa^2}{6\,\pi\,\eta}\,e^{-\varkappa r_1}\,d\,r_1\,\frac{r_1}{r} \\ &= -\frac{D\,A\,E\,\varkappa^2}{6\,\pi\,\eta}\,e^{-\varkappa r_1}\,4\,\pi\,r\,\varrho(r)\,d\,r\,r_1\,d\,r_1. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Aus (9), (10) und (21) folgt:

$$4\,\pi\,r\,\varrho(r) = -\,D\,\frac{d^2}{d\,r^2}(r\,\psi) = -\,D\,A\,\varkappa^2\,e^{-\varkappa r}, \tag{42}$$

$$d^2 J_4 = \frac{D^2 A^2 E\,\varkappa^4}{6\,\pi\,\eta}\,e^{-\varkappa(r+r_1)}\,d\,r\,r_1\,d\,r_1. \tag{43}$$

Integration nach r von r_1 bis $\sim$ ergibt

$$d\,J_4 = \frac{D^2 A^2 E\,\varkappa^3}{6\,\pi\,\eta}\,e^{-2\varkappa r_1}\,r_1\,d\,r_1. \tag{44}$$

Integration nach r_1 von R bis $\sim$ gibt

$$J_4 = \frac{D^2 A^2 E\,\varkappa}{6\,\pi\,\eta}\,\frac{2\,\varkappa\,R+1}{4}\,e^{-2\varkappa R}. \tag{45}$$

Berechnung des Stromes J_5:

Das zentrale System erteilt jedem Volumelement (r, ϑ) einen Geschwindigkeitsbeitrag, dessen x-Komponente beträgt

$$U(r,\vartheta) = \frac{n\,e\,E}{6\,\pi\,\eta\,R}\,\frac{R}{4\,r}\left[\left(3+\frac{R^2}{r^2}\right)+3\left(1-\frac{R^2}{r^2}\right)\cos^2\vartheta\right]. \tag{46}$$

Der Strombeitrag wird

$$d^2 J_5 = 2\,\pi\,r^2\,\varrho(r)\sin\vartheta\,U(r_1\,\vartheta)\,d\,\vartheta\,d\,r. \tag{47}$$

Integration nach ϑ liefert

$$d\,J_5 = \frac{n\,e\,E}{6\,\pi\,\eta\,r}\,4\,\pi\,r^2\,\varrho(r)\,d\,r = -\frac{n\,e\,E}{6\,\pi\,\eta}\,D\,A\,\varkappa^2\,e^{-\varkappa r}\,d\,r, \tag{48}$$

$$J_5 = \int_R^{\sim} d\,J_5 = -\frac{n\,e\,E}{6\,\pi\,\eta}\,D\,A\,\varkappa\,e^{-\varkappa R}. \tag{49}$$

Aus (18) folgt:

$$n e = - D R^2 \frac{d\psi}{dR} = D A (1 + \varkappa R) e^{-\varkappa R}, \tag{50}$$

$$J_5 = - \frac{D^2 A^2 \varkappa E}{6 \pi \eta} (1 + \varkappa R) e^{-2\varkappa R}. \tag{51}$$

Wir finden also den Korrektionsstrom

$$\left.\begin{aligned} J_{\text{korr}} &= J_3 + J_4 + J_5 = \frac{D^2 A^2 \varkappa E}{6 \pi \eta} e^{-2\varkappa R} \left(\frac{1 + 2\varkappa R}{4} + \frac{1 + 2\varkappa R}{4} - (1 + \varkappa R) \right) \\ &= - \frac{1}{2} \frac{D^2 A^2 \varkappa E}{6 \pi \eta} e^{-2\varkappa R} = - \frac{1}{2} \frac{D^2 \varkappa E R^2 \zeta^2}{6 \pi \eta}. \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Aus (25) und (26) folgt:

$$n e v_0 = \frac{D^2 E R \zeta^2}{6 \pi \eta} (1 + \varkappa R). \tag{53}$$

Aus (52) und (53) folgt:

$$J_{\text{korr}} = - \frac{D^2 E R \zeta^2}{6 \pi \eta} \frac{\varkappa R}{2} = \frac{\varkappa R}{2 (1 + \varkappa R)} n e v_0. \tag{54}$$

Der Korrektionsterm ist also immer negativ und bei kleinen Elektrolytkonzentrationen und üblichen Teilchenradien, wo $\varkappa R$ klein ist im Vergleich mit 1, klein gegen den Gesamtstrom.

Printed in Germany.