

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht (Holland).

Theorie der Elektrophorese.

Der Relaxationseffekt.

Von J. Th. G. Overbeek.

(Mit 12 Figuren.)

(Eingegangen am 18 Juli 1942)

I. Kapitel.

Einleitung.

Die von H. v. Helmholtz¹⁾ abgeleitete und von M. v. Smoluchowski²⁾ verbesserte Formel

$$(1) \quad \frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}$$

gibt einen einfachen Zusammenhang zwischen der Elektrophoresegeschwindigkeit U und dem elektrokinetischen oder ζ -Potential³⁾ an. Unter ζ -Potential verstehen wir den Potentialsprung im beweglichen Teile der Doppelschicht. D und η sind die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität des Dispersionsmittels, X ist die Feldstärke.

Später haben verschiedene Forscher Verbesserungen der Formel (1) vorgeschlagen. Doch ist das Problem, den richtigen Zusammenhang zwischen E. G. (Elektrophoresegeschwindigkeit) und Ladung oder Potential eines kolloiden Teilchens abzuleiten, noch immer nicht als gelöst zu betrachten. Und doch wäre es sehr wichtig, eine gute Elektrophoreseformel zur Verfügung zu haben, da die Messung der E. G. verhältnismaßig einfach ist und sehr allgemein angewandt werden kann und da wir gern aus der E. G. Schlußfolgerungen auf die Doppelschicht ziehen mochten.

Nach Debye und Hückel⁴⁾ muß der Faktor 4 im Nenner von Formel (1) durch eine andere Konstante, die von der Gestalt des Teilchens

¹⁾ H. v. Helmholtz, Ann. Physik 7, 337 (1879).

²⁾ M. v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. 92, 129 (1918).

³⁾ Bezüglich Bedeutung der verwendeten Symbole siehe S. 316 ff

⁴⁾ P. Debye u. E. Hückel, Physik Z. 25, 49 (1924).

abhängt, ersetzt werden. Hückel⁵⁾ findet, daß diese Konstante bei Kugelgestalt den Wert 6 hat, so daß er zu Formel (2) kommt:

$$(2) \quad \frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta}$$

Henry⁶⁾ ist es 1931 gelungen, eine Überbrückung zwischen den Formeln (1) und (2) zu bewerkstelligen. Er nahm Rücksicht auf die Deformation des angelegten Feldes infolge der Leitfähigkeitsdifferenz von Teilchen und Flüssigkeit und konnte dadurch auf theoretischem Wege aufzeigen, daß die Formel von Helmholtz-Smoluchowski (1) gilt, wenn die Dicke der Doppelschicht im Verhältnis zu den Ausmaßen des kolloiden Teilchens klein ist und wenn das Teilchen den elektrischen Strom nicht leitet. Die Formel von Hückel gilt allgemein für eine Kugel, die dieselbe Leitfähigkeit hat wie die Flüssigkeit. Wenn die Dicke der Doppelschicht viel größer ist als der Kugelradius, dann gilt die Formel von Hückel unabhängig von der Leitfähigkeit. Unter „Dicke der Doppelschicht“ wird bei diesen Betrachtungen die Größe

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{DkT}{4\pi\epsilon_1^2\nu_{10}}}$$

verstanden.

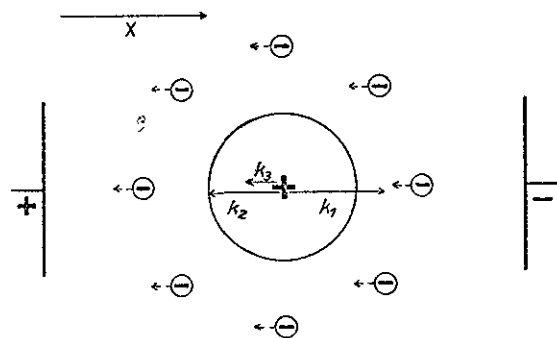


Fig. 1. Kräfte an der Kugel.

k_1 = Kraft, die das Feld auf die Kugelladung ausübt.

k_2 = Reibung nach Stokes.

k_3 = elektrophoretische Bremsung.

Beim Berechnen der Elektrophoreseformeln haben sowohl v. Smoluchowski und Hückel als auch Henry drei von den Kräften, die auf ein Teilchen wirken, berücksichtigt. Diese drei Kräfte sind:

k_1 , die von dem angelegten Felde auf die Ladung des Teilchens ausgeübte Kraft,

⁵⁾ E. Hückel, Physik. Z. 25, 204 (1924).

⁶⁾ D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. [London] 133, 106 (1931).

k_2 , die rein hydrodynamische Reibungskraft, die das Teilchen bei seiner Bewegung durch die Flüssigkeit erfährt, und

k_3 , die sogenannte elektrophoretische Bremsung.

Letztere entsteht dadurch, daß unter dem Einfluß des angelegten Feldes die Gegenionen sich in entgegengesetzter Richtung bewegen als das Teilchen. Bei ihrer Bewegung schleppen sie die sie umringende Flüssigkeit mit; diese Flüssigkeitsbewegung zieht ihrerseits wieder das Teilchen mit und verringert so die Elektrophoresegeschwindigkeit.

Begnügen wir uns vorläufig mit einem kugelförmigen Teilchen, das einschließlich des eventuellen festsitzenden Wassermantels einen Radius a und eine Ladung $+ne$ besitzt, dann ist

$$k_1 = +neX$$

$$k_2 = -6\pi\eta aU$$

und nach Hückel⁷⁾

$$k_3 = (D\xi a - ne)X.$$

Wenn das Teilchen sich bei der Elektrophorese mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, muß die Gesamtkraft, die darauf ausgeübt wird, gleich Null sein, also

$$k_1 + k_2 + k_3 = 0$$

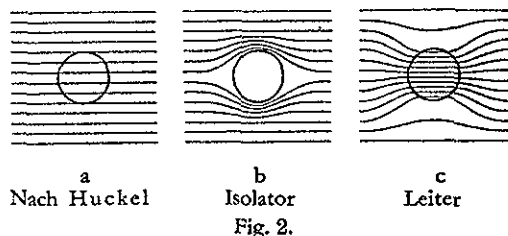
$$\text{oder } D\xi aX = 6\pi\eta aU$$

$$(2) \quad \text{oder } \frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta}$$

Der Unterschied zwischen den Resultaten der Berechnungen von v. Smoluchowski, Hückel und Henry beruht nur auf Unterschieden im Werte der elektrophoretischen Bremsung k_3 . Es ist wohl auch einzusehen, warum die Formel von Hückel (2), die für eine dicke Doppelschicht gilt, noch einer Korrektur bedarf, wenn die Dicke der Doppelschicht dem Radius der Kugel ähnlich wird oder kleiner als dieser. k_3 ist von Hückel in der Annahme abgeleitet, daß in der ganzen Doppelschicht die Feldstärke des angelegten Feldes gleich X gesetzt werden darf. Da das Teilchen jedoch eine andere Leitfähigkeit besitzt als die Flüssigkeit, wird das Feld in der Umgebung des Teilchens deformiert werden. Diese Deformierung hat keinen Einfluß auf k_1 und k_2 ; auch auf k_3 hat sie praktisch keinen Einfluß, wenn k_3 größtenteils aus Komponenten aufgebaut ist, die in großem Abstände vom Teilchen entstanden sind, da die Deformierung sich nur über einen Abstand erstreckt,

⁷⁾ Bezüglich einer einfachen Ableitung von k_3 sei verwiesen auf Rutgers, Physische Scheikunde (Groningen 1939), 357, und A. J. Rutgers u. J. T. G. Overbeek, Z. physik. Chem., Abt. A 177, 33 (1936).

der von derselben Größenordnung ist wie der Radius des Teilchens. Ist die Doppelschicht jedoch dünn, dann wird k_3 allerdings beeinflußt. Die Betrachtung der Fig. 2, in welcher der Verlauf der elektrischen Stromlinien dargestellt ist, kann uns diesen Einfluß veranschaulichen. Die



Stromlinien biegen rund um ein isolierendes Teilchen aus; in ein leitendes Teilchen werden sie hineingezogen. Vor und hinter dem isolierenden Teilchen ist die Stromliniendichte minimal. In der ursprünglichen Richtung ist das Feld hier gleich Null geworden. Während also nach Huckel auf ein Ion aus der Doppelschicht, das sich vor oder hinter dem Teilchen befindet, eine Kraft $\epsilon_1 X$ ausgeübt wird, die wieder größtenteils als Bremsung an das Teilchen weitergegeben wird, liefern gerade diese Ionen, wenn wir das Kraftlinienbild von Fig. 2b berücksichtigen, keinen Beitrag zur Bremsung. Daß die Ionen an den Seiten bei 2b eine größere Kraft erfahren als bei 2a und daher eine stärkere Bremsung bewirken als nach Huckel, kann ersteren Effekt nur zum Teil kompensieren, so daß sich hier im ganzen eine geringere Bremsung ergibt, als der Berechnung nach Huckel entspräche. Umgekehrt wird ein leitendes Teilchen, vor und hinter welchem die Kraftliniendichte im Gegenteil vergrößert ist, eine stärkere Bremsung erfahren müssen und daher eine kleinere E. G. aufweisen. Aus der Analyse von Henry⁸⁾, die als Zusammenfassung und Erweiterung der älteren Elektrophoreseformeln betrachtet werden kann, ergibt sich, daß die E. G. einer Kugel bestimmt wird durch

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} f(\kappa a, \mu),$$

wobei μ das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Kugel und Flüssigkeit darstellt. Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung von $f(\kappa a, \mu)$ für drei Werte von μ ; nämlich: das Teilchen leitet viel besser ($\mu = \infty$), gleich gut ($\mu = 1$) bzw. viel schlechter ($\mu = 0$) als die Flüssigkeit.

Um eine Vorstellung von dem Einfluß der Gestalt des Teilchens zu erlangen, hat Henry auch die E. G. eines Zylinders, dessen Achse senk-

⁸⁾ D. C. Henry, loc. cit.

recht zum Felde steht, und eines solchen mit zum Felde paralleler Achse berechnet. Für einen zum Felde parallelen Zylinder gilt unabhängig von der Dicke der Doppelschicht die Formel von v. Smoluchowski:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{4\pi\eta}$$

Wenn der Zylinder senkrecht zum Felde gerichtet und die Doppelschicht dünn ist, dann gilt für ein isolierendes Teilchen ($\mu = 0$) auch die Formel von v. Smoluchowski, während die Geschwindigkeit halb so groß wird, wenn $\mu = 1$, und verschwindet, wenn $\mu = \infty$.

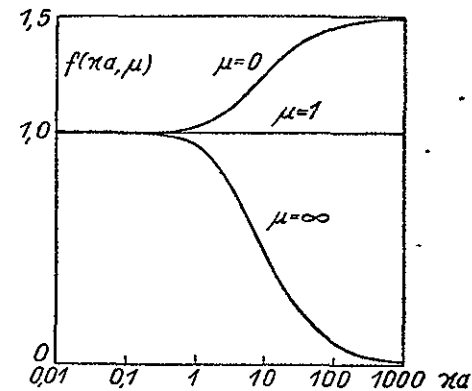
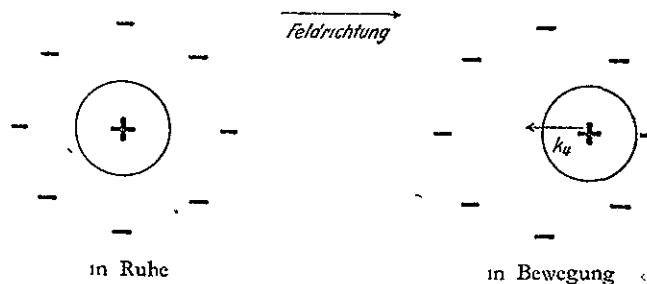


Fig. 3. $f(\kappa a, \mu)$ aus $\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} f(\kappa a, \mu)$.

Nun ist jedoch bei den Berechnungen von v. Smoluchowski und Huckel und auch bei denen von Henry ausdrücklich angenommen, daß bei der Elektrophorese die ursprünglich vorhandene Symmetrie in der Doppelschicht nicht gestört wird. Aus der Theorie von Debye und Huckel für die Leitfähigkeit starker Elektrolyte ist aber bekannt, daß die Ionenatmosphäre (Doppelschicht) gar wohl deformiert wird und daß diese Deformierung eine Bremskraft auf das betrachtete Ion (Teilchen) ausübt, die von derselben Größenordnung ist wie die elektrophoretische Bremsung, also wie unser k_3 . Das Teilchen (Ion) bewegt sich ja durch seine Doppelschicht hindurch, und diese Doppelschicht muß daher hinter dem Teilchen abgebrochen und vor dem Teilchen wieder aufgebaut werden. Hierzu ist eine zwar kurze aber doch endliche Zeit, die Relaxationszeit, erforderlich. Die Doppelschicht wird dahe



in Ruhe in Bewegung
Fig. 4. Bremsung durch die Relaxationskraft k_4 .

ein wenig hinter dem Teilchen zurückbleiben und, da Teilchen und Doppelschicht entgegengesetzte Ladung haben, eine nach rückwärts ziehende Kraft ausüben, wie Fig. 4 veranschaulicht. Diese Kraft wollen wir k_1 nennen.

Man wird also in der Elektrophoresgleichung auch auf diese Relaxationskraft (k_1) Rücksicht nehmen müssen. Daß dies bisher für Kolloide nicht oder kaum geschehen ist, dafür ist der Grund mehr in den großen Schwierigkeiten der Berechnung des Relaxationseffekts zu suchen als in der Überzeugung, daß dieser nur wenig Einfluß hätte.

Ist doch nach der Theorie von Debye und Hückel

$$(3) \quad k_1 = -\frac{\varepsilon_j^3 X z}{6 D k T} f(q),$$

während Onsager⁹⁾, der die Betrachtungen von Debye und Hückel in diesem Punkte verbessert hat, berechnet, daß

$$(3a) \quad k_1 = -\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_j^2 X z}{6 D k T} g(q).$$

Hierin ist ε_j die Ladung des betrachteten Ions (Teilchens), ε_1 die Ladung eines Gegenions, und $f(q)$ und $g(q)$ sind Funktionen der Valenzen und Beweglichkeiten der Ionen. Für einwertige Ionen mit gleichen Beweglichkeiten ist $f(q) = 1$ und $g(q) = 0,59$. Indem wir Formel (3) bzw. (3a) unmittelbar auf kolloide Teilchen anwenden, können wir einen Begriff von der Größenordnung des Relaxationseffekts erlangen. Hierzu berechnen wir das Verhältnis von k_1 zu k_2 , wobei für ε_j der Wert $ne \approx Da\zeta$ eingesetzt wird. Wenn z die Valenz der Gegenionen darstellt, finden wir auf Grund von (3a)¹⁰⁾

$$(4) \quad \frac{k_1}{k_2} \approx \frac{z^2 a \zeta z}{6 k T} = 2 \cdot 10^5 z^2 a \zeta / c.$$

Hierin ist ζ in Millivolt, a in cm und c in Mol/l auszudrücken. Nehmen wir beispielsweise einmal für z , a , ζ und c niedrige Werte an, wie $z = 1$, $a = 10^{-6}$ cm, $\zeta = 25$ mV, $c = 10^{-4}$ n, dann ist k_1/k_2 bereits $1/20$, während wir bei etwas höheren Werten von Konzentration, Potential und Teilchenradius Korrekturen von vielen Dutzend Prozenten erwarten müssen.

Wollen wir daher jemals in die Lage kommen, aus Messungen der E. G. Schlüsse auf die Doppelschicht ziehen zu können, dann wird es

⁹⁾ L. Onsager, Physik. Z. 23, 277 (1927).

¹⁰⁾ Aus Formel (3) wurden sich für den Relaxationseffekt noch größere Werte ergeben als aus (3a).

vor allem nötig sein, in der Elektrophoreseformel auch auf den Relaxationseffekt Rücksicht zu nehmen.

Paine hat die Formeln von Debye und Hückel für den Relaxationseffekt unmittelbar bei Kolloiden angewandt. Da bei der Ableitung dieser Formeln angenommen wird, daß die Ausmaße des Ions (Teilchens) kleine sind im Vergleich zur Dicke der Doppelschicht, dürfen die Formeln auch nur in diesem Falle angewandt werden, mit anderen Worten: wenn κa höchstens $1/10$ beträgt¹¹⁾.

Etliche andere Forscher, von denen wir Mooney, Bikerman, Komagata und Hermans¹²⁾ nennen, haben sich mit dem Relaxationseffekt beschäftigt, ohne dabei jedoch zu einer definitiven Formulierung zu kommen, die eine allgemeine Berücksichtigung des Relaxationseffekts ermöglichte. Man kann sagen, daß die Betrachtungen von Paine nur dann bedeutungsvoll sind, wenn die Ausmaße des Teilchens im Vergleich zur Dicke der Doppelschicht gering sind, während sich die Berechnungen von Mooney, Bikerman und Hermans gerade auf das andere Extrem sehr dünner Doppelschicht (z. B. $\kappa a > 25$) beziehen¹³⁾. Es ist eine unglückliche Fügung, daß bei Kolloiden weitaus in den meisten Fällen $1/10 < \kappa a < 25$ ist und daß wir also gerade in dem Gebiet, das uns am meisten interessiert, den Relaxationseffekt nicht mathematisch berücksichtigen können.

In Fig. 5 sind die Gültigkeitsgebiete der Näherungsformeln von Hermans und Paine (Debye-Hückel) mit ausgezogenen Linien angegeben, mit gestrichelten Linien das Gebiet der Kolloide, das also, wie wir sehen, betreffs Relaxationseffekt fast zur Gänze Terra incognita ist.

In vorliegender Arbeit wird eine Berechnung des Relaxationseffekts gegeben, die für kugelförmige Teilchen mit beliebigem κa gilt und wobei die verschiedenen Faktoren, die bei der Deformierung der Doppelschicht eine Rolle spielen, möglichst gut berücksichtigt werden. Bezüglich des Potentials ist die Rechnung nur in erster Annäherung ausgeführt, also in derselben Annäherung wie einerseits die Formeln von Paine, Debye und Hückel, andererseits die von Hermans.

Für kleine κa (also für kleinen Teilchenradius) und symmetrische Elektrolyte gibt unsere Betrachtung wieder die alten Formeln von

¹¹⁾ Zur näheren Begründung dieser Grenze siehe IV. Kapitel, S. 318.

¹²⁾ M. Mooney, J. phys. Chem. 35, 331 (1931); J. J. Bikerman, Z. physik. Chem., Abt. A 171, 209 (1934); S. Komagata, Res. electr. techn. Lab. [Tokyo] 1935, Nr. 387; J. J. Hermans, Philos. Mag. J. Sci. 26 [7], 650 (1938).

¹³⁾ Komagata hat sich bemüht, den Relaxationseffekt für beliebige Werte von κa in Rechnung zu stellen. Gegen die Ausführung seiner Rechnung sind aber eine Anzahl ernstester Einwände zu erheben, die sein Ergebnis ziemlich wertlos machen.

Debye und Hückel. Für unsymmetrische Elektrolyte schließt sich unsere Berechnung mehr der von Onsager an, bis auf die Tatsache, daß wir zum Unterschied von ihm nicht mit der Brownschen Bewegung gerechnet haben.

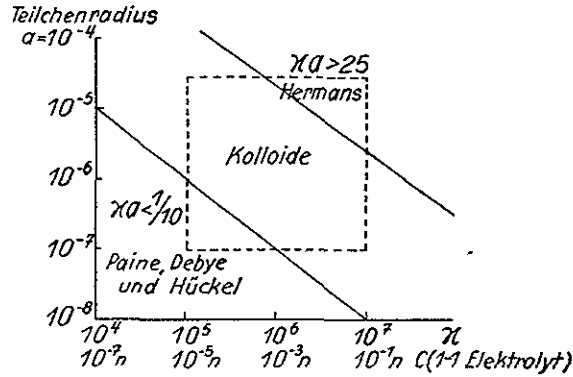


Fig. 5.

Für große ka kommen wir zu einer anderen Formulierung als Hermans, weil wir in anderer und unserer Meinung nach besserer Weise die Randbedingungen des Problems ins Auge gefaßt haben und dadurch, daß wir mit der Wechselwirkung zwischen elektrophoretischer Bremsung und Relaxationseffekt gerechnet haben, was gerade bei großen ka wichtig ist [Vgl. IV. Kapitel, S. 315.]

Es lohnt vielleicht die Mühe, an dieser Stelle eine Übersicht über die Bedingungen zu geben, unter welchen den Verfassern zufolge die verschiedenen Elektrophoreseformeln gültig sind.

Tabelle 1.

	Relaxations-effekt	ka	Gestalt des Teilchens	Leitfähigkeit des Teilchens	ξ -Potential	
Helmholtz	nicht berücksichtigt	groß	beliebig	0	beliebig	
Smoluchowski		groß	beliebig	0	beliebig	
Hückel		klein	Kugel u. Zyl.	—	beliebig	
Henry		beliebig	Kugel u. Zyl.	0— ∞	klein	
Debye u. Hückel		klein	Kugel	—	klein	
Onsager	berücksichtigt	klein	Kugel	—	klein	
Paine		klein	Kugel	—	klein	
Mooney		groß	Kugel	0	beliebig	
Bikerman		groß	Zylinder	0	beliebig	
Komagata		beliebig	Kugel	0	klein	
Hermans		groß	Kugel	0	klein	
Vorliegende Arbeit		beliebig	beliebig	Kugel	0—(∞)	klein

Wir wollen jetzt im folgenden Kapitel die Prämissen und den Gedankengang unserer Berechnung angeben. Im III. Kapitel und in Anhang 1 werden dann die Rechnungen eingehender ausgearbeitet, während das IV. Kapitel die Schlußfolgerungen aus den Rechnungen enthält. Im V. und VI. Kapitel werden einige nah verwandte Gegenstände besprochen.

II. Kapitel. Grundlagen der Berechnung.

Zwecks Berechnung der E. G. gehen wir von den folgenden Prämissen aus:

1. Das kolloide Teilchen ist im strengen Sinne eine Kugel, die, eventuell einschließlich der festhaftenden Wasserschicht, einen Halbmesser a aufweist. Wo im folgenden über „die Kugel“ gesprochen wird, soll immer Kugel plus festhaftende Wasserschicht gemeint sein.
2. Über die Kugeloberfläche ist eine Ladung $+ne$ gleichmäßig verteilt¹⁴⁾.
3. Die Gegenladung $-ne$ umgibt die Kugel in einer Gouyschen Atmosphäre.
4. In der gesamten Doppelschicht besitzen die dielektrische Konstante D und die Viskosität η denselben Wert wie in der Flüssigkeit in großem Abstand von der Kugel.
5. Gegenseitige Beeinflussung der Kolloidteilchen wird vernachlässigt.

Gegen Prämisse 4 sind allerdings einige Einwände zu erheben. Es wäre jedoch voreilig, andere Werte für D und η in der Doppelschicht in Rechnung zu stellen, solange die Lösung des Problems noch nicht mit konstanten D und η bekannt ist.

Wir betrachten eine positiv geladene Kugel in einer Lösung eines $z_+ - z_-$ -wertigen Elektrolyts (Konzentration n_+ - bzw. n_- -Ionen je cm^3). Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegt sich die Kugel mit konstanter Geschwindigkeit U nach rechts. Hierbei wird also gänzlich von der Brownschen Bewegung des Zentralteilchens abgesehen, was in dem Maße mehr erlaubt ist, in welchem das Teilchen größer ist. Schon bei der Ionenbewegung bewirkt die Rücksichtnahme auf die Brownsche Bewegung des Zentralions nur eine verhältnismäßig kleine Korrektur, so daß wir sie hier, wo es sich um die soviel größeren Kolloidteilchen handelt, in erster Instanz getrost vernachlässigen können. Die elektrische

¹⁴⁾ Die für ein negativ geladenes Teilchen gültigen Resultate können ganz einfach durch Wahl des entgegengesetzten Vorzeichens erhalten werden.

Feldstärke in großem Abstand von der Kugel sei X . Wir wählen ein Koordinatensystem, das mit der Kugel fest verbunden ist, oder, was auf dasselbe hinausläuft, wir weisen der ganzen Flüssigkeitsmenge eine Extrageschwindigkeit U nach links zu, wodurch die Kugel gerade zum Stillstand kommt.

Wir können nun unser Problem in zwei Teile zerlegen. Erst muß untersucht werden, wie sich die Ionenverteilung um die Kugel unter Einfluß des elektrischen Feldes, der Flüssigkeitsbewegung und der Diffusion einstellt. Des weiteren müssen wir untersuchen, welche Kräfte vom elektrischen Felde, der deformierten Ladungswolke und der Flüssigkeitsbewegung auf die Kugel ausgeübt werden. Aus der Forderung, daß die Summe dieser Kräfte im stationären Zustand Null sein muß, ergibt sich dann ein Wert für die Elektrophoreseschwindigkeit.

A. Die Ionenverteilung.

Nachdem das elektrische Feld angelegt ist, stellt sich in sehr kurzer Zeit ein stationärer Zustand ein, bei welchem sich das Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit nach der Kathode begibt. Die Ionen verlagern sich dabei relativ zum Teilchen, aber in jedem Raumteil¹⁵⁾ bleibt die Zahl der positiven und negativen Ionen im Durchschnitt konstant¹⁶⁾. Je Zeiteinheit müssen also durchschnittlich ebenso viele Ionen einen solchen Raumteil verlassen, wie hineingekommen sind. Wir werden daher ausrechnen, wieviel Ionen je Zeiteinheit ein Oberflächenelement $d\omega$ passieren, und hierauf die Summe der Ionenströme durch alle Oberflächenelemente, die den Raumteil begrenzen, gleich Null setzen.

Das Potential der Doppelschicht in Ruhe wird Ψ genannt, das Potential bei Elektrophorese $\Psi + \Phi$, wobei also in Φ das angelegte Feld und die Deformierung der Doppelschicht zusammengefaßt sind. Die Geschwindigkeit, die ein Ion unter Einfluß dieser Kraft erlangt, ist dann gleich $-\frac{z_+e}{e_+} \text{grad}(\Psi + \Phi)$ bzw. $+\frac{z_-e}{e_-} \text{grad}(\Psi + \Phi)$. e_+ und e_- sind die Reibungskoeffizienten der $+$ - und $-$ -Ionen und geben die Kraft an, die nötig ist, einem Ion die Geschwindigkeit 1 cm/sec^2 zu erhalten. Auch die Flüssigkeitsbewegung schleppt die Ionen mit, so daß jedes Ion die Geschwindigkeit des Flüssigkeitselements erhält, in dem es sich befindet. Diese Geschwindigkeit nennen wir u . Dann werden durch das Flächenstückchen $d\omega$ $n_+ \cdot u \cdot d\omega$ positive und $n_- \cdot u \cdot d\omega$ negative Ionen je Sekunde transportiert.

¹⁵⁾ Relativ zum Teilchen gerechnet.

¹⁶⁾ Durchschnitt eines so großen Zeitraums, daß wir von den Schwankungen in folge Wärmebewegung nichts mehr bemerken.

Schließlich bewegen sich die Ionen infolge der Diffusionsneigung (Brownsche Bewegung) von Stellen höherer Konzentration nach solchen niedrigerer. Nach dem Gesetz von Fick¹⁷⁾ laufen durch die Fläche $d\omega$ je Zeiteinheit $-D_+ \text{grad} n_+ \cdot d\omega$ positive und $-D_- \text{grad} n_- \cdot d\omega$ negative Ionen. Die Diffusionskoeffizienten D_+ und D_- sind nach einem Theorem von Einstein¹⁸⁾ gleich $D_+ = \frac{kT}{e_+}$ und $D_- = \frac{kT}{e_-}$. Indem wir diese diversen Komponenten summieren, finden wir für den Transport von $+$ - bzw. $-$ -Ionen durch ein Flächenstückchen $d\omega$

$$(5) \quad \begin{aligned} t_+ d\omega &= \left[-\frac{n_+ z_+ e}{e_+} \text{grad}(\Psi + \Phi) - \frac{kT}{e_+} \text{grad} n_+ + n_+ u \right] d\omega \\ t_- d\omega &= \left[+\frac{n_- z_- e}{e_-} \text{grad}(\Psi + \Phi) - \frac{kT}{e_-} \text{grad} n_- + n_- u \right] d\omega. \end{aligned}$$

Wir müssen nun für die verschiedenen Flächen $d\omega$, von denen ein Volumelement begrenzt wird, die Bedingung stellen, daß $\sum t_+ d\omega = 0$ und $\sum t_- d\omega = 0$. Dies ist erfüllt, wenn $\text{div} t = 0$, also wenn

$$(6) \quad \begin{aligned} 0 &= \text{div} \left[-\frac{n_+ z_+ e}{e_+} \text{grad}(\Psi + \Phi) - \frac{kT}{e_+} \text{grad} n_+ + n_+ u \right] \text{ und} \\ 0 &= \text{div} \left[+\frac{n_- z_- e}{e_-} \text{grad}(\Psi + \Phi) - \frac{kT}{e_-} \text{grad} n_- + n_- u \right]. \end{aligned}$$

Dies sind also die Grundgleichungen der Ionenbewegungen. Sie können noch einigermaßen umgeformt werden, indem man die Ionenkonzentrationen n_+ und n_- zerlegt in Konzentrationen v_+ und v_- , wie sie im Ruhezustand herrschen, und in die Änderungen ρ_+ und σ_- , die bei der Bewegung entstehen:

$$(7) \quad n_+ = v_+ + \sigma_+ \quad n_- = v_- + \sigma_-.$$

Für (6) schreiben wir dann¹⁹⁾:

$$(8) \quad \begin{aligned} 0 &= \text{div} \left[\mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} e}{e_{\pm}} \text{grad} \Psi \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} e}{e_{\pm}} \text{grad} \Psi \mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} e}{e_{\pm}} \text{grad} \Phi \mp \right. \\ &\quad \left. \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} e}{e_{\pm}} \text{grad} \Phi - \frac{kT}{e_{\pm}} \text{grad} v_{\pm} - \frac{kT}{e_{\pm}} \text{grad} \sigma_{\pm} + v_{\pm} u_{\pm} + \sigma_{\pm} u_{\pm} \right]. \end{aligned}$$

Im Hinblick darauf, daß im Ruhezustand sowohl Φ , u als auch σ_{\pm} gleich Null sind, gilt für die Doppelschicht in Ruhe:

$$(8) \quad 0 = \text{div} \left[\mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} e}{e_{\pm}} \text{grad} \Psi - \frac{kT}{e_{\pm}} \text{grad} v_{\pm} \right].$$

¹⁷⁾ Vgl. z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie II (Stuttgart 1928), 609.

¹⁸⁾ Vgl. z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physik. Chemie V (Stuttgart 1937), 57.

¹⁹⁾ Wir werden im folgenden öfters die Gleichungen für beide Ionenarten in einer Formel zusammenfassen, wobei das obere Zeichen für die Kationen und das untere für die Anionen gilt.

(8) ist erfüllt, wenn

$$(9)^{20)} \quad v_{\pm} = v_{\pm 0} e^{\mp \frac{z_{\pm} \epsilon \Psi}{kT}}$$

Hieraus folgt also, daß im Ruhezustand die Ionenkonzentrationen durch eine Boltzmann-Verteilung bestimmt sind²¹⁾.

Außer den „Ruhetermen“, deren Summe gleich Null ist, enthält (6a) noch Terme, die zu Φ , σ_{\pm} oder u proportional sind, also proportional der Feldstärke X , und Terme, die paarweise Produkte der Φ , σ_{\pm} und u enthalten. Diese letzteren Terme, die also dem Quadrat der Feldstärke proportional sind, dürfen vernachlässigt werden, solange die E. G. dem Felde proportional ist. (6a) geht dann über in

$$(10) \quad 0 = \operatorname{div} \left[\mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{e_{\pm}} \operatorname{grad} \Phi \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{e_{\pm}} \operatorname{grad} \Psi - \frac{kT}{e_{\pm}} \operatorname{grad} \sigma_{\pm} + u v_{\pm} \right].$$

Die Potentialverteilung und die Ionenkonzentrationen müssen nicht nur (6) und die hieraus abgeleiteten Beziehungen (9) und (10) erfüllen, sondern auch das Gesetz von Poisson²²⁾, das eine Verbindung zwischen dem Potential und der Ladungsdichte ρ herstellt. In unserem Falle ist die Ladungsdichte

$$\rho = n_+ z_+ \epsilon - n_- z_- \epsilon.$$

Also muß nach Poisson²³⁾ gelten:

$$(11) \quad \Delta(\Psi + \Phi) = -\frac{4\pi}{D} (n_+ z_+ \epsilon - n_- z_- \epsilon).$$

Im Ruhezustand gilt

$$(12) \quad \Delta\Psi = -\frac{4\pi}{D} (v_+ z_+ \epsilon - v_- z_- \epsilon).$$

Indem wir (11) und (12) voneinander subtrahieren, finden wir dann einen Zusammenhang zwischen Φ , σ_+ und σ_- .

$$(13) \quad \Delta\Phi = -\frac{4\pi}{D} (\sigma_+ z_+ \epsilon - \sigma_- z_- \epsilon).$$

Gleichung (12) und die beiden Gleichungen (9) bilden drei Differentialgleichungen, aus welchen die drei Größen Ψ , v_+ und v_- als Funktionen

²⁰⁾ v_{+0} und v_{-0} sind die Ionenkonzentrationen in großem Abstand vom Teilchen.

²¹⁾ Eigentlich wird gerade durch die Möglichkeit der Ableitung der Boltzmann-Verteilung (9) aus der kinetischen Beziehung (8) das auf S. 297 erwähnte Theorem von Einstein $D_{\pm} = \frac{kT}{e_{\pm}}$ bewiesen.

²²⁾ Siehe z. B. A. Haas, Einführung in die theoretische Physik I (Leipzig 1930), 176.

²³⁾ Δ ist der Operator von Laplace, der in kartesischen Koordinaten gleich ist dem Ausdruck

$$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}.$$

des Ortes bestimmt werden können, falls genügend Randbedingungen zur Bestimmung der Konstanten, die in den Lösungen der Differentialgleichungen auftreten, vorhanden sind. Ebenso können aus (13), den beiden Beziehungen (10) und der Beziehung

$$(14) \quad \Delta\Phi_1 = 0$$

($\Psi + \Phi_1 =$ Potential innerhalb der Kugel) die vier Größen σ_+ , σ_- , Φ und Φ_1 bestimmt werden²⁴⁾.

Die Größe $\Delta\Phi$ aus (13) ist für unsere Betrachtungen sehr wichtig, da der Relaxationseffekt gerade darauf beruht, daß in der Doppelschicht die Extraladungsdichte (die $\Delta\Phi$ proportional ist) nicht überall gleich Null ist.

Die Randbedingungen für die Beziehungen (9) und (12) sind:

1. In großem Abstand von der Kugel nähert sich Ψ dem Wert Null; v_+ und v_- nähern sich den Werten v_{+0} und v_{-0} , den Gleichgewichtskonzentrationen.

2. An der Grenze von Kugel und Flüssigkeit ist das Potential $\Psi = \zeta$. (Eventuell kann an dessen Stelle eine Angabe, betreffend die Ladung der Kugel, treten.)

Die Randbedingungen für die Beziehungen (10), (13) und (14) sind:

1. und 2. In großem Abstand von der Kugel nähern sich σ_+ und σ_- dem Wert Null.

3. In großem Abstand von der Kugel ist die Feldstärke gleich X .

4. Die Feldstärkekomponenten parallel zur Grenze Kugel-Flüssigkeit sind einander an beiden Seiten der Grenzfläche gleich.

5. Wenn die zur Grenzfläche senkrechten Feldstärkekomponenten E und E_1 genannt werden und die Ladungsdichte der Kugeloberfläche $\alpha = \frac{n \epsilon}{4\pi a^2}$ ²⁵⁾, gilt

$$DE = D_1 E_1 + 4\pi\alpha.$$

6. Das Potential darf innerhalb der Kugel nicht unendlich werden.

7. und 8. Im stationären Zustand dürfen sich weder Ionen noch andere Elektrizitätsträger an der Grenze von Kugel und Flüssigkeit anhäufen. Für eine isolierende Kugel bedeutet dies, daß die radialen Kom-

²⁴⁾ Der Wert von u , der vorläufig auch noch unbekannt ist, wird anlässlich der hydrodynamischen Betrachtung bestimmt werden (vgl. S. 300 ff.).

²⁵⁾ Die Extraladungsdichte im Bewegungszustand kommt in dieser Randbedingung nicht vor, da sie nicht als Oberflächladung, sondern als Raumladung betrachtet wird und bereits zur Gänze in die Berechnung des Potentialverlaufs außerhalb der Kugel mit einbezogen ist.

ponenten der Vektoren t_+ und t_- aus Gleichung 5 am Rande der Kugel beide Null sein müssen. Bei einer leitenden Kugel muß $t_{+z} \epsilon - t_{-z} \epsilon$ gleich der elektrischen Stromdichte innerhalb der Kugel sein. Überdies muß in diesem Falle noch etwas über den Entladungsmechanismus an der Grenzfläche gegeben sein, z. B. daß die Elektrizitätsübertragung von der Flüssigkeit nach der Kugel durch Entladung einer der beiden Ionenarten geschieht. Wegen näherer Einzelheiten wird auf das V. Kapitel verwiesen.

Im ganzen haben wir also acht Randbedingungen, was gerade ausreicht, die acht Konstanten, die beim Auflösen der vier Differentialgleichungen zweiter Ordnung (10), (13) und (14) auftreten, zu berechnen.

Und hiermit ist dann das ganze Problem der Ionenkonzentrationen prinzipiell umrissen, so daß wir uns jetzt der hydrodynamischen Seite des Problems zuwenden können.

B. Die Flüssigkeitsbewegung und die auf die Kugel wirkenden Kräfte.

Unsere Behandlung der Flüssigkeitsbewegung und der von dieser Bewegung auf die Kugel ausgeübten Kraft schließt völlig an die Berechnungen des Elektrophoreseeffekts von Hückel⁵⁾ und von Henry⁶⁾ an. Ohne große Mühe sind diese Betrachtungen so sehr zu verallgemeinern, daß sie nicht nur das ursprünglich angelegte Feld (Hückel) und die Deformierung des Feldes infolge des Leitfähigkeitsunterschiedes zwischen Kugel und Flüssigkeit (Henry) berücksichtigen, sondern überdies auch die unter A besprochene Deformierung des Feldes infolge des Relaxationseffekts (Wechselwirkung zwischen Relaxationseffekt und elektrophoretischer Bremsung).

Wir gehen hierbei von den beiden folgenden hydrodynamischen Gleichungen aus²⁶⁾:

$$(15a) \quad \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \operatorname{grad} p + \rho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi) = -s \frac{du}{dt}$$

$$(15b) \quad \operatorname{div} u = 0.$$

Gleichung (15a) sagt aus, daß die Summe aller Kräfte, die auf ein Volumelement der Flüssigkeit wirken, gleich ist dem Produkt aus der Masse dieses Flüssigkeitselementes (s) und seiner Beschleunigung $\left(\frac{du}{dt}\right)$.

Gleichung (15b) besagt, daß die Flüssigkeitsmenge, die je Zeiteinheit in ein Volumelement einströmt, der Menge gleich ist, die daraus auströmt, mit anderen Worten, daß die Flüssigkeit als nicht zusammendrückbar angesehen wird.

²⁶⁾ Siehe z. B. L. Hopf, Handbuch der Physik VII (Berlin 1927), 91.

Das rechte Glied in (15a) darf vernachlässigt werden, da wir es mit einem stationären Zustand zu tun haben und da die auftretenden Geschwindigkeiten genügend klein sind. Das rechte Glied, das für die Beschleunigung eines Flüssigkeitselementes gilt, kann auch so geschrieben werden, daß es die Geschwindigkeitsänderung in einem bestimmten Punkte (Volumelement) beschreibt. Es lautet dann $-s \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \operatorname{grad} u\right)$. Der erste Term $\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)$ wird Null, wenn der Zustand stationär ist, und der zweite ($u \operatorname{grad} u$) ist dem Quadrat der Feldstärke proportional und darf daher vernachlässigt werden.

(15a) ist eine Zusammenfassung dreier Gleichungen, deren jede für eine der drei Komponenten des Vektors

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \operatorname{grad} p + \rho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi) = -s \frac{du}{dt}$$

gilt. Dies sind drei Differentialgleichungen der zweiten Ordnung. Hierzu tritt eine Differentialgleichung erster Ordnung, nämlich $\operatorname{div} u = 0$. Im ganzen entstehen also beim Auflösen von (15a, b) sieben Integrationskonstanten, so daß hier zu ihrer Bestimmung auch sieben Randbedingungen erforderlich sind. Dies sind:

1. In großem Abstand von der Kugel ist die Flüssigkeitgeschwindigkeit in der x -Richtung gleich $-U$.
2. und 3. In großem Abstand von der Kugel sind die Flüssigkeitgeschwindigkeiten in der y - und z -Richtung gleich Null.
- 4., 5. und 6. An der Grenze von Kugel und Flüssigkeit ist die Flüssigkeitgeschwindigkeit gleich Null.
7. In großem Abstand von der Kugel ist der hydrostatische Druck p eine Konstante.

Zusammen mit den acht auf S. 299 genannten Randbedingungen setzen diese Bedingungen uns völlig in den Stand, das System der Differentialgleichungen (10), (13), (14), (15a) und (15b) zu lösen.

Aus der Größe des Druckes und der Flüssigkeitgeschwindigkeit in der Nähe der Grenze Kugel—Flüssigkeit kann dann die Kraft berechnet werden, welche die Flüssigkeit auf die Kugel ausübt.

Die auf die Kugel wirkende elektrische Kraft ist gleich der Summe der Kräfte, die das angelegte Feld und die deformierte Doppelschicht auf die Ladung der Kugel ausüben

$$\left(n \epsilon X + \int \frac{n \epsilon \rho \cos \vartheta}{D r^2} d v\right).$$

Indem wir die Summe aller auf die Kugel wirkenden Kräfte gleich Null setzen, finden wir die gesuchte Beziehung für $\frac{U}{X}$, da die hydrodynamische Kraft proportional U und die elektrische proportional X ist.

III. Kapitel.

Ausführung der Berechnung.

Es erweist sich nun die Möglichkeit, die Bewegungsgleichungen (15a) und (15b) so zu integrieren, daß ein expliziter Zusammenhang — nämlich Beziehung (48) — der Geschwindigkeit U mit dem Felde Φ um das Teilchen angeschrieben werden kann. Durch Integration der

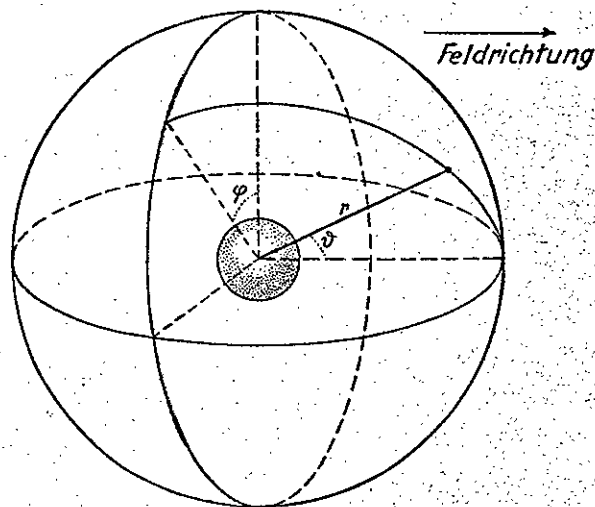


Fig. 6. Kugelkoordinaten.

Gleichungen (10), (13) und (14) kann dann Φ als Funktion der Koordinaten bestimmt werden. Diese Integration haben wir jedoch nur für kleine ζ -Werte ausgeführt. Schließlich kann durch Substitution dieser Lösung von Φ in (48) ein expliziter Zusammenhang zwischen der E. G. und dem ζ -Potential gefunden werden. In diesem Kapitel wird die Integration der Gleichungen (15a, b) behandelt, während die sehr langwierige Integration von (10), (13) und (14) im Anhang zu finden ist.

Wir werden hierbei die Kugelkoordinaten r , ϑ und φ verwenden, wobei der Kugelmittelpunkt den Koordinatenursprung bildet und die Richtung $\vartheta = 0$ mit der Richtung des elektrischen Feldes und dem Flüssigkeitsstrom in großem Abstand von der Kugel zusammenfällt (vgl. Fig. 6).

Auf S. 301 ist motiviert, daß in (15a) $s \cdot \frac{du}{dt}$ gleich Null gesetzt werden darf. Wir gehen also aus von

$$(15a) \quad \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \operatorname{grad} p + \rho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi) = 0$$

$$(15b) \quad \operatorname{div} u = 0.$$

Für ρ kann nach Poisson geschrieben werden:

$$(16) \quad \rho = -\frac{D}{4\pi} \Delta (\Phi + \Psi) = -\frac{D \Delta \Phi}{4\pi} - \frac{D \Delta \Psi}{4\pi} = \rho_\Phi + \rho_\Psi.$$

Hierin sind Ψ und ρ_Ψ Funktionen allein von r . Für Φ , das im Unendlichen die Form

$$(17) \quad \Phi_\infty = -Xr \cos \vartheta$$

hat, setzen wir

$$(17) \quad \Phi = -XR \cos \vartheta,$$

worin R eine Funktion allein von r ist.

Unter Verwendung von (16) kann für $\rho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi)$ geschrieben werden:

$$(18) \quad \rho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi) = \rho_\Phi \operatorname{grad} \Phi + \rho_\Phi \operatorname{grad} \Psi + \rho_\Psi \operatorname{grad} \Phi + \rho_\Psi \operatorname{grad} \Psi.$$

Hierin darf $\rho_\Phi \operatorname{grad} \Phi$ vernachlässigt werden, da dieser Term dem Quadrat der Feldstärke X proportional ist.

Nun kann p in ein Stück zerlegt werden, das nur von r abhängt, und in ein Stück p_1 , das sowohl von r als auch von ϑ abhängt, indem man setzt:

$$(19) \quad p = p_1 - \int_{\infty}^r \rho_\Psi \left(\frac{d\Psi}{dr} \right) dr.$$

Dann geht (15a) über in

$$(20) \quad \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \operatorname{grad} p_1 + \rho_\Phi \operatorname{grad} \Psi + \rho_\Psi \operatorname{grad} \Phi = 0.$$

Aus (20) kann u eliminiert werden, indem man die Operation div anwendet. Da $\operatorname{div} \operatorname{rot} = 0$ und $\operatorname{div} \operatorname{grad} = \Delta$ ist, finden wir dann

$$(21) \quad \Delta p_1 = -\operatorname{div} (\rho_\Phi \operatorname{grad} \Psi + \rho_\Psi \operatorname{grad} \Phi) = \\ = -\rho_\Phi \Delta \Psi - \rho_\Psi \Delta \Phi - (\operatorname{grad} \rho_\Phi \cdot \operatorname{grad} \Psi) \\ - (\operatorname{grad} \rho_\Psi \cdot \operatorname{grad} \Phi).$$

Beachten wir hierbei, daß das ganze Problem symmetrisch zur Richtung $\vartheta = 0$ ist und daher

$$(22) \quad \Delta \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right) =$$

$$= -X \cos \vartheta \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right),$$

$$(\text{grad } \varrho_{\varphi} \cdot \text{grad } \Psi) = \frac{\partial \varrho_{\varphi}}{\partial r} \cdot \frac{d\Psi}{dr} \quad \text{und} \quad (\text{grad } \varrho_{\nu} \cdot \text{grad } \Phi) = \frac{d\varrho_{\nu}}{dr} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r},$$

und setzen wir für ϱ_{φ} und ϱ_{ν} die Werte aus Beziehung (16) ein, dann folgt:

$$(23) \quad \Delta P_1 = -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \left\{ \left(2 \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{4R}{r^2} \right) \Delta \Psi + \right.$$

$$\left. + \frac{d}{dr} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} + \frac{dR}{dr} \frac{d}{dr} \Delta \Psi \right\}.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung kann in der Form geschrieben werden:

$$(24) \quad P_1 = -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} P_1,$$

worin P_1 eine Funktion allein von r ist. Dann wird

$$\Delta P_1 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P_1}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial P_1}{\partial \vartheta} \right) =$$

$$= -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \left\{ \frac{d^2 P_1}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP_1}{dr} - \frac{2P_1}{r^2} \right\},$$

und daher muß gelten:

$$(25) \quad \frac{d^2 P_1}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP_1}{dr} - \frac{2P_1}{r^2} = \left(2 \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{4R}{r^2} \right) \Delta \Psi +$$

$$+ \frac{d}{dr} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} + \frac{dR}{dr} \frac{d}{dr} \Delta \Psi = f_1(r).$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich als²⁷⁾

$$(26) \quad P_1 = c_1 r + \frac{c_2}{r^2} + r \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r r^3 f_1(r) dr dr.$$

Für große r muß P_1 , also auch P_1 sich dem Wert Null nähern und daher c_1 Null sein. Auf den Wert von c_2 kommen wir später (auf S. 307) zurück. Jeder beliebige Wert von c_2 erfüllt (21). Muß jedoch auch (20) erfüllt werden (und darum handelt es sich), dann wird c_2 durch u mitbestimmt.

Die Form

$$(27) \quad \chi = r \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r r^3 f_1(r) dr dr$$

kann eine noch einfachere Gestalt erhalten, indem man für $f_1(r)$ den Wert aus (25) einsetzt, die Integrationen durchführt und beachtet, daß

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

²⁷⁾ Bezüglich der Gestalt der partiellen Lösung siehe v. B. E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers (Berlin 1936), 180ff.

Wir erhalten dann

$$(28) \quad \chi = \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} + 4r \int_{\infty}^r \left(\frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr.$$

Die vollständige Lösung für den Druck p finden wir dann, indem wir (19), (24), (26), (27) und (28) kombinieren zu

$$(29) \quad p = \frac{D}{4\pi} \int_{\infty}^r \Delta \Psi \frac{d\Psi}{dr} dr -$$

$$- \frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \left[\frac{c_2}{r^2} + \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} + 4r \int_{\infty}^r \left(\frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr \right].$$

Um jetzt auch die Geschwindigkeitsverteilung zu bestimmen, wenden wir die Operation rot auf Gleichung (20) an, wobei p eliminiert wird, da rot grad gleich Null ist.

$$(30) \quad \eta \text{ rot rot rot } u + \text{rot} (\varrho_{\varphi} \text{ grad } \Psi + \varrho_{\nu} \text{ grad } \Phi) = 0.$$

Der Ausdruck für $\text{rot } u$ in Kugelkoordinaten lautet:

$$(31) \quad \text{rot}_r u = \frac{1}{r \sin \vartheta} \left\{ -\frac{\partial}{\partial \vartheta} (u_{\varphi} \sin \vartheta) + \frac{\partial u_{\varphi}}{\partial \varphi} \right\}$$

$$\text{rot}_{\vartheta} u = \frac{1}{r} \left\{ -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial r} (r u_{\varphi}) \right\}$$

$$\text{rot}_{\varphi} u = \frac{1}{r} \left\{ -\frac{\partial}{\partial r} (r u_{\vartheta}) + \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right\}.$$

Aus Symmetriebetrachtungen ergibt sich, daß u_{φ} gleich Null ist und u nicht von φ abhängt, weshalb $\text{rot } u$ keine r - und keine ϑ -Komponente aufweist.

Wir setzen nun:

$$(32) \quad w = \text{rot}_{\varphi} u = \frac{1}{r} \left\{ -\frac{\partial}{\partial r} (r u_{\vartheta}) + \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right\}.$$

w ist ein Vektor, der nur eine φ -Komponente besitzt, $\text{rot } w$ hat eine r - und eine ϑ -Komponente, die nicht von φ abhängen, aber keine φ -Komponente; $\text{rot rot } w$ wiederum besitzt nur eine φ -Komponente, nämlich

$$\text{rot}_{\varphi} \text{rot } w = -\frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial^2 (r w)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (w \sin \vartheta) \right] \right\}.$$

Auch $\text{rot} (\varrho_{\varphi} \text{ grad } \Psi + \varrho_{\nu} \text{ grad } \Phi)$ ist ein Vektor ausschließlich mit einer φ -Komponente. Diese ist

$$\text{rot}_{\varphi} (\varrho_{\varphi} \text{ grad } \Psi + \varrho_{\nu} \text{ grad } \Phi) = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \varrho_{\varphi}}{\partial \vartheta} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{d\varrho_{\nu}}{dr} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right).$$

Gleichung (30) geht also jetzt über in

$$(33) \quad \frac{\eta}{r} \left\{ \frac{\partial^2 (r w)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (w \sin \vartheta) \right] \right\} = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \varrho_{\varphi}}{\partial \vartheta} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{d\varrho_{\nu}}{dr} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right).$$

Oder nach Einsetzen von q_ϑ , q_r und \mathcal{D} auf Grund von (16), (17) und (22):

$$(33') \quad \frac{\partial^2 (rw)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (w \sin \vartheta) \right] = \\ = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} \left\{ R \frac{d}{dr} \Delta \Psi - \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} \right\}.$$

Die Lösung von (33') hat die Gestalt

$$(34) \quad w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} W,$$

wobei W eine Funktion allein von r ist. Wird w nach (34) in (33') substituiert, dann ergibt sich, daß W die Differentialgleichung

$$(35) \quad \frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dW}{dr} - \frac{2W}{r^2} = \frac{R}{r} \frac{d}{dr} \Delta \Psi - \frac{1}{r} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} = f_2(r)$$

erfüllen muß, deren Lösung gegeben ist durch

$$(36) \quad W = c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + r \int \frac{1}{r^4} \int r^3 f_2(r) dr dr.$$

c_3 und c_4 sind die — vorläufig — nicht näher bestimmten Integrationskonstanten. Wir definieren nun ξ wie folgt:

$$(37) \quad \xi = r \int \frac{1}{r^4} \int r^3 \left\{ \frac{R}{r} \frac{d}{dr} \Delta \Psi - \frac{1}{r} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} \right\} dr dr.$$

Diese Funktion spielt in unseren Berechnungen ganz dieselbe Rolle wie die gleichnamige Funktion bei Henry. Indem wir die Beziehung $\Delta \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right)$ verwenden und die Integrationen ausführen, können wir ξ auf die Form bringen:

$$(37') \quad \xi = \frac{R}{r} \frac{d\Psi}{dr} - 2r \int \left(\frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr.$$

Mit der vollständigen Lösung für w

$$(38) \quad w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} \left(c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right)$$

ist nunmehr also rot u aus (32) und (38), div u aus (15b) bekannt, während aus Symmetriebetrachtungen folgt, daß $u_\varphi = 0$.

Nun müssen daher noch u_r und u_ϑ isoliert werden aus

$$(39) \quad \operatorname{div} u = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (u_\vartheta \sin \vartheta) = 0, \\ \operatorname{rot}_\varphi u = \frac{1}{r} \left\{ - \frac{\partial}{\partial r} (r u_\vartheta) + \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right\} = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} \left(c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right).$$

Die Lösung dieser Gleichungen kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$u_r = R_1 \cos \vartheta \quad \text{und} \quad u_\vartheta = R_2 \sin \vartheta,$$

wobei R_1 und R_2 reine Funktionen von r sind. Nachdem dies in den Beziehungen (39) substituiert ist, erhellt, daß R_1 und R_2 folgende Differentialgleichungen erfüllen müssen:

$$(40) \quad a) \quad r R_2 = - \frac{1}{2} \frac{d}{dr} (r^2 R_1), \\ b) \quad - \frac{2}{r} \frac{dR_2}{dr} - \frac{2R_2}{r^2} - \frac{2R_1}{r^2} = \frac{d^2 R_1}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dR_1}{dr} = \frac{DX}{2\pi\eta} \frac{1}{r} \left(c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right).$$

Aus (40b) ergibt sich, daß

$$R_1 = \frac{c_5}{r^3} + c_6 + \int \frac{1}{r^4} \int \frac{DX r^3}{2\pi\eta} \left(c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right) dr dr.$$

Durch Substitution dieses Wertes von R_1 in (40a) finden wir für R_2

$$R_2 = \frac{c_5}{2r^3} - c_6 - \int \frac{1}{r^4} \int \frac{DX r^3}{2\pi\eta} \left(c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right) dr dr - \\ - \frac{1}{2r^3} \int \frac{DX r^3}{2\pi\eta} \left(c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right) dr.$$

Nach Durchführung der Integrationen können wir nunmehr u_r und u_ϑ so schreiben:

$$(41) \quad u_r = \cos \vartheta \left\{ \frac{c_5}{r^3} + c_6 + \frac{DX}{20\pi\eta} c_3 r^2 - \frac{DX}{4\pi\eta} \frac{c_4}{r} - \frac{DX}{6\pi\eta} \frac{1}{r^3} \int r^3 \xi dr + \frac{DX}{6\pi\eta} \int \xi dr \right\}, \\ u_\vartheta = \sin \vartheta \left\{ \frac{c_5}{2r^3} - c_6 - \frac{DX}{10\pi\eta} c_3 r^2 + \frac{DX}{8\pi\eta} \frac{c_4}{r} - \frac{DX}{12\pi\eta} \frac{1}{r^3} \int r^3 \xi dr - \frac{DX}{6\pi\eta} \int \xi dr \right\}.$$

Bis auf die Bestimmung der Konstanten c_2 bis c_6 in den Beziehungen (29) und (41) stehen Druck und Geschwindigkeitsverteilung nunmehr vollkommen fest. Hierbei greifen wir erst auf unsere Behauptung auf S. 304 zurück, daß c_2 auch durch u bestimmt ist, p und u müssen ja (15a) erfüllen. Der beim Ausarbeiten von grad p entstehende Term

$$\operatorname{grad} \left(- \frac{DX \cos \vartheta c_2}{4\pi r^2} \right)$$

muß also durch einen Term derselben Struktur in $\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u$ kompensiert werden, angesichts der Tatsache, daß $\varrho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi)$ keinen Term enthält, der grad $\left(\frac{\cos \vartheta}{r^2} \right)$ proportional wäre. $\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u$ ist ein Vektor mit

1- und ϑ -Komponente, für den wir mit Hilfe von (31), (32) und (38) finden:

$$\eta \operatorname{rot}_r \operatorname{rot} u = \eta \operatorname{rot}_r w = -\frac{DX \cos \vartheta}{2\pi} \left(c_3 + \frac{c_4}{r^3} + \frac{\xi}{r} \right)$$

$$\eta \operatorname{rot}_\vartheta \operatorname{rot} u = \eta \operatorname{rot}_\vartheta w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi} \left\{ 2c_3 - \frac{c_4}{r^3} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\xi) \right\}.$$

Auch $\operatorname{grad} \left(-\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \frac{c_2}{r^2} \right)$ ist ein Vektor mit r - und ϑ -Komponente.

$$\operatorname{grad}_r \left(-\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \frac{c_2}{r^2} \right) = \frac{DX \cos \vartheta}{2\pi} \frac{c_2}{r^3}$$

$$\operatorname{grad}_\vartheta \left(-\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \frac{c_2}{r^2} \right) = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi} \frac{c_2}{r^3}.$$

Oftensbar muß bei jeder Komponente von (15a) die Summe der c_2 - und c_4 -Terme gleich Null sein, was erfüllt ist, wenn

$$(42a) \quad c_2 = c_4.$$

Die Randbedingungen für die Flüssigkeitgeschwindigkeit und das Potential sind

$$\text{für } r \rightarrow \infty \quad u_r = -U \cos \vartheta \quad \text{und} \quad u_\vartheta = U \sin \vartheta, \quad \Psi = 0;$$

$$\text{für } r = a \quad u_r = 0 \quad \text{und} \quad u_\vartheta = 0, \quad \Psi = \Psi_a.$$

Die Bedingungen für $r \rightarrow \infty$, eingesetzt in (41), lehren uns, daß

$$(42b) \quad c_3 = 0 \quad \text{und} \quad c_4 = -U.$$

Mit den Bedingungen für $r = a$ finden wir aus (41)

$$(42c) \quad c_4 = a \int_a^\infty \xi dr - \frac{6\pi\eta a U}{DX} \quad \text{und}$$

$$c_5 = -\frac{Ua^3}{2} + \frac{DX}{6\pi\eta} \int_a^\infty r^3 \xi dr + \frac{DXa^3}{12\pi\eta} \int_a^\infty \xi dr.$$

Mit diesen Werten der Konstanten c_3 bis c_6 wird die vollständige Lösung für den Druck und die Geschwindigkeit

$$(43) \quad p = \frac{D}{4\pi} \int_a^r \Delta \Psi \frac{d\vartheta}{dr} dr + \cos \vartheta \left\{ \frac{3\eta a U}{2r^2} - \frac{DX}{4\pi} \chi - \frac{DXa}{4\pi r^2} \int_a^\infty \xi dr \right\}$$

$$u_r = \cos \vartheta \left\{ \left(-1 + \frac{3a}{2r} - \frac{a^3}{2r^3} \right) U + \frac{DX}{6\pi\eta} \left(\int_a^r \xi dr + \frac{1}{r^3} \int_a^\infty r^3 \xi dr \right) - \frac{DX}{4\pi\eta} \left(\frac{a}{r} - \frac{a^3}{3r^3} \right) \int_a^\infty \xi dr \right\}$$

$$u_\vartheta = \sin \vartheta \left\{ \left(1 - \frac{3a}{4r} - \frac{a^3}{4r^3} \right) U - \frac{DX}{6\pi\eta} \left(\int_a^r \xi dr - \frac{1}{2r^3} \int_a^\infty r^3 \xi dr \right) + \frac{DX}{4\pi\eta} \left(\frac{a}{2r} + \frac{a^3}{6r^3} \right) \int_a^\infty \xi dr \right\}$$

$$u_\varphi = 0.$$

Um nun die Kraft zu berechnen, die der durch (43) definierte Flüssigkeitsstrom auf die Kugel ausübt, muß p_{ax} , der Druck auf einen Punkt der Kugeloberfläche in der Richtung $\vartheta = 0$, über die ganze Oberfläche integriert werden. Hierbei ist

$$(44) \quad p_{ax} = p_{ar} \cos \vartheta - p_{a\vartheta} \sin \vartheta = \left(-p + 2\eta \frac{\partial u_r}{\partial r} \right)_a \cos \vartheta - \eta \left(\frac{\partial u_\vartheta}{\partial r} - \frac{u_\vartheta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right)_a \sin \vartheta.$$

Die auf die Kugel wirkende Kraft (die also identisch ist mit den Kräften $k_2 + k_3$ im I. Kapite) S. 289] ergibt sich nun als:

$$k_2 + k_3 = \int_0^\pi p_{ax} 2\pi a^2 \sin \vartheta d\vartheta.$$

Indem wir (43) und (44) anwenden, finden wir nach langwieriger, aber einfacher Rechnung

$$k_2 + k_3 = -6\pi\eta a U + \frac{DXa^2}{3} \chi_a + \frac{2DXa^2}{3} \xi_a + DXa \int_a^\infty \xi dr.$$

Durch Substitution von χ und ξ aus (28) und (37') wird dies

$$(45) \quad k_2 + k_3 = -6\pi\eta a U + \frac{DXa}{3} \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_a \left(2R + a \frac{dR}{dr} \right)_a + DXa \int_a^\infty \xi dr.$$

Vergleichen wir nun Formel (45) mit dem Werte, den wir auf S. 289 für k_2 und k_3 angegeben haben, dann sehen wir auf der rechten Seite von Formel (45) der Reihe nach

1. die Stokessche Reibung (wie früher),
2. und 3. zusammen bilden die auf S. 289 als elektrophoretische Biemsung definierte Kraft k_3 .

Die gesamte auf die Kugel wirkende elektrische Kraft ist die Summe der Kräfte k_1 und k_4 , die von dem angelegten Felde (X) bzw. der Extraladungsdichte (ρ_φ) auf die Kugel ausgeübt werden.

$$k_1 + k_4 = n\epsilon X - \int_0^\pi \int_a^\infty \frac{n\epsilon \rho_\varphi}{Dr^2} \cos \vartheta \cdot 2\pi r \sin \vartheta \cdot r d\vartheta \cdot dr.$$

Hierin ist nach (16)

$$\rho_{\psi} = -\frac{D \cdot J \psi}{4\pi} = -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right).$$

Eine einfache Integration lehrt uns dann, daß

$$(46) \quad k_1 + k_4 = \frac{n\epsilon X}{3} \left(\frac{dR}{dr} + \frac{2R}{a} \right)_{r=a}.$$

Um noch die Gesamtladung der Kugel, $n\epsilon$, in Ψ und a auszudrücken, benutzen wir die Tatsache, daß diese Ladung der Gesamtladung der Doppelschicht entgegengesetzt gleich ist. Also:

$$(47) \quad n\epsilon = -\int_a^{\infty} \rho_{\psi} \cdot 4\pi r^2 dr = +\frac{4\pi D}{4\pi} \int_a^{\infty} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) r^2 dr =$$

$$n\epsilon = -Da^2 \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=a}.$$

Die Summe aller auf die Kugel wirkenden Kräfte muß Null sein, also $k_1 + k_4 + k_2 + k_3 = 0$. Aus (45), (46) und (47) folgt dann, daß²⁸⁾

$$0 = -6\pi\eta a U + DXa \int_a^{\infty} \xi dr$$

oder

$$(48a) \quad U = \frac{DX}{6\pi\eta} \int_a^{\infty} \xi dr$$

$$(48b) \quad U = \frac{DX}{6\pi\eta} \int_a^{\infty} \left\{ \frac{R}{r} \frac{d\Psi}{dr} - 2r \int_a^r \left(\frac{1}{r'^2} \frac{dR}{dr'} - \frac{R}{r'^3} \right) \frac{d\Psi}{dr'} dr' \right\} dr. \text{²⁹⁾}$$

²⁸⁾ Das Wegfallen von $k_1 + k_4$ gegen den zweiten Term $k_2 + k_3$ (vgl. 45) ist kein Zufall, sondern hat wesentliche Bedeutung, da der diesbezügliche Teil von $k_2 + k_3$ gerade von den Kräften hervorgerufen wird, die an der Ladung in der Flüssigkeit angreifen, und da diese Ladung der Kugelladung entgegengesetzt gleich ist.

²⁹⁾ Man kann an dieser Stelle auch bequem aufzeigen, wie die Schlußformel ausgesehen hätte, wenn keine Rücksicht auf die Wechselwirkung zwischen Relaxation und Elektrophorese genommen worden wäre. In diesem Falle wäre $k_2 + k_3$ unter der Annahme berechnet, daß $R = r + \frac{\lambda a^2}{2r^2}$, worin $\lambda = \frac{1-\mu}{2+\mu}$. Dann wird

$$k_2 + k_3 = -6\pi\eta a U + DXa^2 \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_a + DXa \int_a^{\infty} \xi dr,$$

worin auch ξ berechnet wird, als ob $R = r + \frac{\lambda a^2}{2r^2}$. Die Kraft $k_1 + k_4$ bleibt unverändert

$$k_1 + k_4 = -DXa^2 \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_a + DXa^2 \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_a \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{3a} \right\}_{r=a},$$

worin $R = r + \frac{\lambda a^2}{2r^2} + f(r)$.

Indem wir $k_1 + k_4 + k_2 + k_3$ gleich Null setzen, finden wir nach einigen Umformungen

Diese Formel gilt also sehr allgemein für die Elektrophoresegeschwindigkeit einer Kugel. Wir brauchten weder über die Gestalt des Ψ noch über die des R (also des äußeren Feldes) besondere Annahmen zu machen. Die Formel von Henry und demzufolge die Formeln von Hückel und Smoluchowski sind als Spezialfälle aus (48b) abzuleiten, indem man für R die passende Funktion einsetzt.

Unter Anwendung des Ausdruckes (48) können u_r und u_{ϑ} aus (43) noch etwas kürzer ausgedrückt werden:

$$(49a) \quad u_r = \frac{DX \cos \vartheta}{6\pi\eta} \left\{ \int_a^r \xi dr - \frac{1}{r^2} \int_a^r r'^2 \xi dr' \right\}$$

$$(49b) \quad u_{\vartheta} = -\frac{DX \sin \vartheta}{6\pi\eta} \left\{ \int_a^r \xi dr + \frac{1}{2r^2} \int_a^r r'^2 \xi dr' \right\}.$$

Es wäre nun möglich, mit Hilfe der Beziehungen (48) und (49) zahlenmäßige Lösungen der Differentialgleichungen (10), (13) und (14) festzustellen. Dies böte den Vorteil, auch bei größeren ζ -Werten zu verlässlichen Ergebnissen zu führen. Da derartige zahlenmäßige Ausrechnungen jedoch sehr umständlich sind, haben wir es vorgezogen, die Gleichungen (10), (13) und (14) näherungsweise für kleine ζ -Werte ($\epsilon\zeta/kT < 1$, d.h. $\zeta < 25mV$) zu lösen und die hierbei gefundene Beziehung für R in 48 zu substituieren. Betreffs dieser Beziehung verweisen wir auf den Anhang. Dabei finden wir dann eine E. G.-Formel der folgenden Form:

$$(50) \quad \frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[f_1(\kappa a) - (z_- - z_+) \frac{\epsilon\xi}{kT} f_2(\kappa a) + z_+ z_- \left(\frac{\epsilon\xi}{kT} \right)^2 g_3(\kappa a) - \right. \\ \left. - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \left(\frac{\epsilon\xi}{kT} \right)^2 g_4(\kappa a) - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_- DkT}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\xi}{kT} \right)^2 f_4(\kappa a) \right],$$

In dieser Beziehung, die als eine Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen von $\left(\frac{\epsilon\xi}{kT} \right)$ zu betrachten ist, sind ein Term $(z_- - z_+) \left(\frac{\epsilon\xi}{kT} \right)^2 g$ und alle Beiträge, die den dritten und höheren Potenzen von $\frac{\epsilon\xi}{kT}$ proportional sind, vernachlässigt.

$$U = \frac{DX}{6\pi\eta} \left\{ \int_a^{\infty} \xi dr - \int_a^{\infty} \left\{ \frac{f(r)}{r} \frac{d\Psi}{dr} - 2r \int_a^r \left(\frac{1}{r'^2} \frac{df}{dr'} - \frac{f(r')}{r'^3} \right) \frac{d\Psi}{dr'} dr' \right\} dr - \right. \\ \left. - \frac{a}{3} \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)_a \frac{df(r)}{dr} + \frac{2}{a} f(r) \right\}_{r=a},$$

worin ξ denselben Wert hat wie in (48a). Die Größe des Unterschiedes zwischen dieser Formel und (48a) ist nicht leicht abzuschätzen, wenn auch leicht zu sehen ist, daß sie nicht identisch sind. Vgl. jedoch IV. Kapitel, S. 315.

Die Terme $z_+ z_- \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 g_3(\kappa a)$ und $(z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 g_4(\kappa a)$ können also nur in jenen Fällen sinngemäß angewandt werden, in welchen $z_+ = z_-$, da sie sonst von derselben Ordnung sind wie der vernachlässigte Term $(z_- - z_+)^2 \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 g(\kappa a)$. Die Elektrophoreseformel (50) ist also für symmetrische Elektrolyte bis zur dritten Näherung genau, während für unsymmetrische Elektrolyte Terme der dritten Näherung vernachlässigt sind.

Wir zerlegen deshalb die Elektrophoreseformel in eine Formel (50a), gültig für symmetrische Elektrolyte, und eine Formel (50b), die für unsymmetrische Elektrolyte gilt³⁰⁾.

(50a) symmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[f_1(\kappa a) - z^2 \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 f_3(\kappa a) - \frac{e_+ + e_- DkT}{2\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 f_4(\kappa a) \right]$$

(50b) unsymmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[f_1(\kappa a) - (z_- - z_+) \frac{\varepsilon \xi}{kT} f_2(\kappa a) - \frac{z_+ e_+ + z_- e_- DkT}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 f_4(\kappa a) \right].$$

Die Funktionen $f_1(\kappa a)$ bis $f_4(\kappa a)$ sind im Anhang zur Gänze ausgearbeitet. Im folgenden Kapitel werden wir jedoch stets die numerischen Werte von Tabelle 2 und Fig. 7 verwenden³¹⁾.

IV. Kapitel.

Die Elektrophoreseschwindigkeit nichtleitender Teilchen.

Im vorigen Kapitel wurde abgeleitet, daß die Elektrophoreseformel für eine nichtleitende Kugel in einer Lösung eines symmetrischen bzw. unsymmetrischen Elektrolyts in folgende Gleichungen zusammengefaßt werden kann:

³⁰⁾ In der Formel für unsymmetrische Elektrolyte ist trotz dem Umstand, daß Beiträge proportional $z_+ z_- \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2$, $(z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2$ und $(z_- - z_+)^2 \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2$ vernachlässigt sind, der Term $\frac{z_+ e_+ + z_- e_- DkT}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 f_4(\kappa a)$ nicht weggelassen, da dieser Term, der den Einfluß des Flüssigkeitsstromes auf die Ionenverteilung beschreibt, bei kleinen κa die anderen übertrifft (Anschluß an die Theorie von Onsager), und da hierin wenigstens zum Ausdruck kommt, daß bei unsymmetrischen Elektrolyten außer dem Term, der $(z_- - z_+) \frac{\varepsilon \xi}{kT}$ proportional ist, ein negativer Korrekturterm, proportional $\left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2$, auftritt.

³¹⁾ Siehe Kapitel IV, S. 315 u. 316.

(50a) symmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} f(\kappa a, \xi) = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[f_1(\kappa a) - z^2 \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 f_3(\kappa a) - \frac{e_+ + e_- DkT}{2\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 f_4(\kappa a) \right]$$

(50b) unsymmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} f(\kappa a, \xi) = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[f_1(\kappa a) - (z_- - z_+) \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right) f_2(\kappa a) - \frac{z_+ e_+ + z_- e_- DkT}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 f_4(\kappa a) \right].$$

Die Funktion $f_1(\kappa a)$ ist identisch mit $f(\kappa a)$ von Henry³²⁾ und beschreibt gemeinsam mit ξ aus dem Faktor $\frac{D\xi}{6\pi\eta}$ den Einfluß der elektrophoretischen Bremsung.

Der Relaxationseffekt äußert sich in den Korrekturtermen $f_2(\kappa a)$ bis $f_4(\kappa a)$.

$f_2(\kappa a)$ und $f_3(\kappa a)$ spiegeln den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Ionenverteilung und entspringen letzten Endes den Termen $\frac{v_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{e_{\pm}} \text{grad } \Phi$ und $\frac{\sigma_{\pm} z_{\pm}^2}{e_{\pm}} \text{grad } \Psi$ aus (10), während f_4 den Einfluß des Flüssigkeitsstromes beschreibt [uv_{\pm} aus (10)]. Der Einfluß der Diffusion $\frac{kT}{e_{\pm}} \text{grad } \sigma_{\pm}$ ist in jedem der Terme f_2 bis f_4 zum Teil verarbeitet.

f_2, f_3 und f_4 sind für jedes κa positiv, die Korrekturterme f_3 und f_4 geben also stets zu Herabsetzung der E. G. Veranlassung; das Vorzeichen des Korrekturterms $(z_- - z_+) \frac{\varepsilon \xi}{kT} f_2(\kappa a)$ jedoch hängt vom Vorzeichen von $(z_- - z_+)$ ab. ξ wird positiv verabredet. Ist die Valenz des Gegenions größer als die des mit dem Teilchen gleichgeladenen Ions, dann veranlaßt dieser Term eine Herabsetzung, im entgegengesetzten Fall eine Erhöhung der E. G.

Vor allem wollen wir nun Formel (50) für sehr kleine und sehr große κa spezialisieren. Für sehr kleine κa konvergieren $\{f_1(\kappa a) - 1\}$ und $f_3(\kappa a)$ schneller gegen Null als die anderen Terme (wie $\kappa^2 a^2$ gegenüber κa), so daß dann übrigbleibt

(50a₁) symmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left\{ 1 - \frac{z_+ e_+ + z_- e_- DkT}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 \frac{\kappa a}{6} \right\}.$$

(50b₁) unsymmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left\{ 1 - (z_- - z_+) \frac{\varepsilon \xi \kappa a}{kT} - \frac{z_+ e_+ + z_- e_- DkT}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \xi}{kT}\right)^2 \frac{\kappa a}{6} \right\}$$

³²⁾ D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 133, 106 (1931).

Wenn in diesen Beziehungen $6\pi\eta a = \varrho_+$ und $\zeta = \frac{z_+ \epsilon}{D a}$ substituiert wird, gehen sie über in

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_- + z_+ \varrho_-}{z_+ \epsilon (z_+ + z_-) \varrho_+} - \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{\varrho_+}{6} \right\},$$

welche Formel mit denen, die Debye und Hückel und Onsager für die Ionenlaufgeschwindigkeit abgeleitet haben, völlig vergleichbar ist³³⁾.

Im zweiten Extremfalle der großen κa gehen (50a) und (50b) über in

(50a_{II}) symmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} - z^2 \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{1}{2\kappa a} - \frac{\varrho_+ + \varrho_-}{2\epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{9}{8\kappa a} \right\}$$

(50b_{II}) unsymmetrischer Elektrolyt:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} - (z_- - z_+) \frac{\epsilon\zeta}{kT} \frac{9}{8\kappa a} - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{9}{8\kappa a} \right\}.$$

Die Korrekturterme sind $1/\kappa a$ proportional und konvergieren also für sehr große Werte von κa gegen Null. Wir kommen hier zu dem beachtenswerten Schluß, daß die Gleichung von v. Smoluchowski

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}$$

³³⁾ Die entsprechende Formel der Theorie von Debye und Huckel lautet:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[1 - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{\varrho_+}{6} \right].$$

Der Unterschied zwischen dieser Formel und der unsrigen ist zur Gänze dem Term aus (50b_I) zuzuschreiben:

$$(z_- - z_+) \frac{\epsilon\zeta}{kT} \frac{\varrho_+}{6},$$

der letzten Endes aus dem Term

$$(z_- - z_+) \frac{dI}{dx} A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right)$$

aus (65) entspringt und von Debye und Huckel mit Unrecht vernachlässigt ist.

Nach Onsager ist die E. G. eines positiven Ions

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[1 - \frac{z_- \varrho_+}{z_+ \epsilon} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{\varrho_+}{6} \right],$$

worin

$$q = \frac{z_+ \varrho_- + z_- \varrho_+}{(z_+ + z_-) (\varrho_+ + \varrho_-)}$$

Diese Formel steht der unsren näher als die von Debye und Huckel, da Onsager gar wohl den Term

$$(z_- - z_+) \frac{dI}{dx} A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right)$$

berücksichtigt hat. Daß dennoch ein Unterschied zwischen Onsager und uns besteht, ist darauf zurückzuführen, daß Onsager mit der Brownschen Bewegung des betrachteten Zentralions gerechnet hat, während wir diese vernachlässigt haben.

tatsächlich gilt, auch wenn man auf die Deformation der Doppelschicht Rücksicht nimmt, falls die Doppelschicht nur sehr dünn ist!

Hermans³⁴⁾ kommt zu einem anderen Schluß und findet Korrekturterme für den Relaxationseffekt, die ungefähr κa -mal so groß sind als die unseren. Wir können beweisen, daß dieser Unterschied vor allem darauf zurückzuführen ist, daß Hermans mit der Wechselwirkung zwischen elektrophoretischer Bremsung und Relaxationseffekt nicht gerechnet und daher U nicht auf Grund unserer Gleichung (48) bzw. (92) ausgerechnet hat, sondern nach der Elektrophoreseformel von Fußnote 29, S. 310 und 311.

Wir haben dazu mit Hilfe unserer Beziehung (76) den Wert für $f(x)$ aus Fußnote 29 ausgerechnet auf Grund von $I = \kappa R = \kappa r + \frac{\nu \lambda a^2}{2r^2} + \nu f(x)$ und diesen Wert in der Elektrophoresegleichung von Fußnote 29 substituiert³⁵⁾. Dann finden wir:

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{2} - (z_- - z_+) \frac{\epsilon\zeta}{kT} (1 - \dots) + \text{höhere Potenzen von } \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right) \right\}.$$

d. h. der Relaxationseffekt wird um einen Faktor der Ordnung νa zu groß befunden, und es ist daher sicher nicht erlaubt, bei großen κa den Einfluß der elektrophoretischen Bremsung und der Relaxationsbremsung als zwei gesonderte Korrekturen zu betrachten. Die elektrophoretische Bremsung ist hier so groß³⁶⁾, daß sie durch ziemlich kleine Änderungen, die die Relaxation im Feldverlauf zustande bringt, merklich beeinflusst wird.

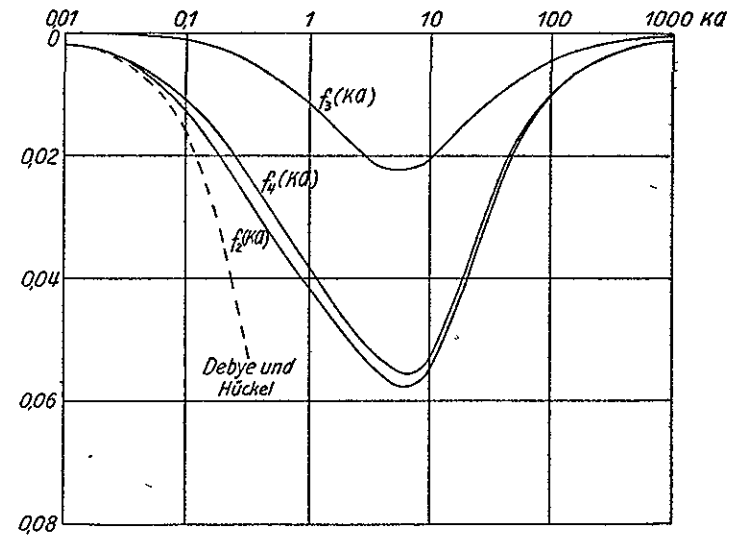


Fig. 7. Werte von $f_2(\kappa a)$, $f_3(\kappa a)$ und $f_4(\kappa a)$ aus Formel (50).

³⁴⁾ J. J. Hermans, Philos. Mag. J. Sci. 7, 26, 650 (1938).

³⁵⁾ Hierbei ist es nötig, auch den Term $Pe^{-x} (1/x + 1/x^2)$ (siehe Anhang) mit zu rechnen, da dieser jetzt wohl einen Beitrag zur E. G. liefert, was nicht der Fall ist, wenn man die Elektrophoreseformel (92) oder (48) verwendet.

³⁶⁾ k_1 [vgl. S. 289] ist ja gleich $n\epsilon X$, die elektrophoretische Bremsung

$$k_3 = (D\zeta a - n\epsilon) X \text{ und } n\epsilon = D\zeta a (1 + \kappa a), \text{ also } k_3 = -\frac{\nu a}{1 + \nu a} n\epsilon X,$$

d. h. für große κa ist die elektrophoretische Bremsung beinahe ebenso groß wie die treibende Kraft k_1 , so daß die E. G. schon wegen der elektrophoretischen Bremsung allein mit einem Faktor $1/\nu a$ herabgesetzt wird.

Bei kleinen z_a , bei welchen auch die elektrophoretische Bremsung klein ist, spielt diese Wechselwirkung keine bedeutende Rolle, so daß dann aus Formel (92) bzw. (48) dieselbe E. G. errechnet wird wie aus der Elektrophoresegleichung von Fußnote 29.

Wir haben jetzt also aufgezeigt, daß in den Extremfällen sehr ausgedehnter und sehr kompakter Doppelschicht die Korrekturen für den Relaxationseffekt sehr klein sind.

In dem dazwischenliegenden, vom Standpunkt der Kolloidchemie aus interessantesten Gebiet ist dies jedoch nicht der Fall, wie sich am deutlichsten aus einer graphischen Darstellung der verschiedenen Korrekturterme ergibt.

Tabelle 2³⁷⁾.

Werte der verschiedenen Korrekturterme aus der Elektrophoreseformel (50).

z_a	0,1	0,3	1	3	5	10	20	50	100
$f_1(z_a)$	1,000545	1,00398	1,0267	1,1005	1,163	1,25	1,34	1,424	1,458
$f_2(z_a)$	0,0125	0,0279	0,0411	0,053	0,057	0,05 ₆	0,04	0,0188	0,0102
$f_3(z_a)$	0,00090	0,0044	0,0116	0,020	0,022	0,021	0,014 ₅	0,00796	0,00444
$f_4(z_a)$	0,0107	0,0218	0,0387	0,051 ₅	0,054 ₆	0,05 ₅	0,04	0,0177	0,00992

In Fig. 7 und Tabelle 2 werden die Werte von f_1 bis f_4 als Funktionen von z_a gegeben. Im Gebiet zwischen $z_a = 0,1$ und $z_a = 100$ erreichen

Tabelle 3.

Valenz- und Leitfähigkeitsfaktoren³⁸⁾ aus Formel (50a und b).

Elektrolyttype		Valenzfaktor		$\frac{z_+ z_+ + z_- z_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon}$	
-	+	$(z_- - z_+)$	z^2	$A_- = A_+ = 70$	$A_- = 70 \quad A_+ = 350$
1	-1	0	I	0,184	0,110 ₂
1	-2	-1	—	0,307	0,110 ₂
1	-3	-2	—	0,460	0,129
1	-4	-3	—	0,625	0,154 ₅
2	-1	1	—	0,307	0,258
2	-2	0	±	0,368	0,221
3	-1	2	—	0,460	0,422
4	-1	3	—	0,625	0,595

³⁷⁾ Die Werte der $f(\nu a)$ für $z_a = 10$ und $z_a = 20$ sind weniger genau als die anderen, da die Reihen für große z_a hier schlecht konvergieren und die Anwendung der Reihen für kleine z_a keine genauen Resultate ergibt, da $E(x)$ [siehe Anhang (60) S. 334] nicht ausreichend genau bekannt ist.

³⁸⁾ Der Faktor $\frac{z_+ z_+ + z_- z_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon}$ ist für zwei Spezialfälle gegeben: 1. beide Ionensorten haben „normale“ Beweglichkeit, 2. das Kation hat die Beweglichkeit des H-Ions, das Anion hat normale Beweglichkeit.

die $f(\nu a)$ Werte, die zwischen 0,005 und 0,05 variieren. Sie werden noch mit einem Faktor $\epsilon\zeta/kT$ bzw. $(\epsilon\zeta/kT)^2$ multipliziert, der für ζ -Potentiale 0, 25 und 100 Millivolt 0,1, 4 bzw. 16 beträgt, und mit einem Valenzfaktor bzw. dem Faktor $\frac{z_+ z_+ + z_- z_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon}$, die, wie aus Tabelle 3 erhellt, zwischen 0 und 4 bzw. 0,1 und 0,6 variieren.

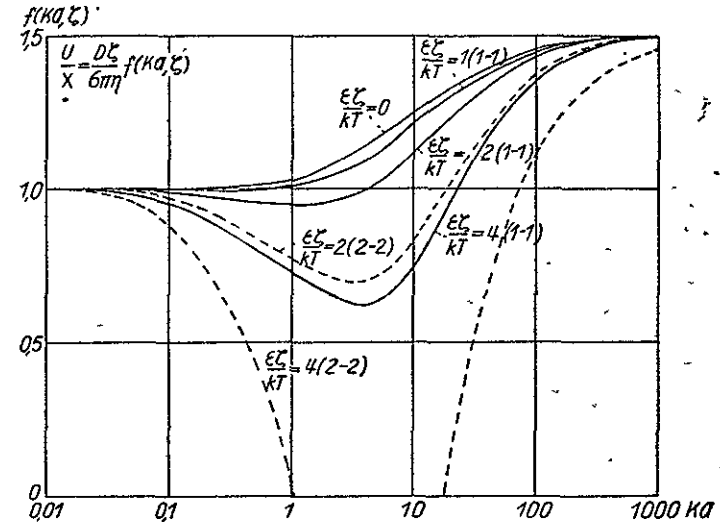


Fig. 8. $f(\nu a, \zeta)$ für symmetrische Elektrolyte.

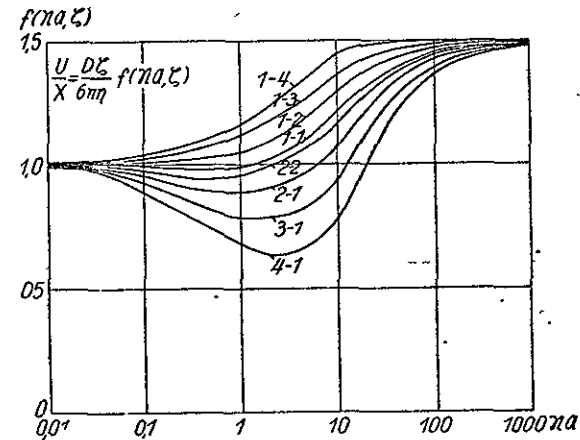


Fig. 9. $f(\nu a, \zeta)$ für unsymmetrische Elektrolyte bei $\epsilon\zeta/kT = 2$ ($\zeta = 50$ mV).

Es ergibt sich auch, daß der Term $z^2 \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT}\right)^2 f_3(z_a)$, der für kleine z_a gegenüber den anderen Korrekturtermen zu vernachlässigen ist, für große z_a dieselbe Ordnung erreicht wie der Term

$$\frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT}\right)^2 f_4(\kappa a)$$

und daß es daher im allgemeinen nicht gestattet ist, diesen Term zu vernachlässigen.

Die gestrichelte Linie in Fig. 7 gibt die Größe des Relaxationseffektes nach der Theorie von Debye und Hückel an. Hier ergibt sich also, daß unsere Rechnung merklich von der von Debye und Hückel abweicht, wenn $\kappa a > 1/10$, womit unsere Behauptung im I. Kapitel, S. 293 über das Gebiet, wo die Methode von Paine gültig ist, gerechtfertigt wird.

Tabelle 4.

$f(\kappa a, \zeta)$ für symmetrische Elektrolyte.

Elektrolyt- type	$\frac{\epsilon\zeta}{kT}$	κa						
		0,01	0,1	1	5	10	100	1000
1 — 1	0	1,000	1,000	1,027	1,163	1,25	1,458	1,495
	1	1,000	1,00	1,01	1,13	1,22	1,45	1,495
	2	0,999	0,99	0,95	1,03	1,12	1,43	1,493
	4	0,995	0,95	0,73	0,65	0,75	1,36	1,484
2 — 2	0	1,000	1,000	1,027	1,163	1,25	1,458	1,495
	1	0,999	0,99	0,97	1,05 ⁶	1,15	1,44	1,493
	2	0,998	0,97	0,77	0,73	0,83	1,37	1,486
	4	0,990	0,88	0,06	-0,57	-0,41	1,11	1,457

In den Fig. 8 und 9 und in Tabelle 4 wird für verschiedene Werte von $\epsilon\zeta/kT$ und von κa der Betrag angegeben, mit welchem die Größe $D\zeta/6\pi\eta$ multipliziert werden muß, um die E. G. zu ergeben. Wir haben dabei unsere Formel auch bei größeren ζ -Werten angewandt trotz dem Umstand, daß unsere Näherungen hierfür sicher nicht mehr richtig sein werden. Da die Formeln (50a und b) als der Beginn einer Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen von $\epsilon\zeta/kT$ zu betrachten sind, dürfen wir uns mit den ersten hier ausgerechneten Termen nur zufriedengeben, wenn $\epsilon\zeta/kT \ll 1$, d. h. wenn $\zeta \ll 25$ mV.

Um die Formeln auch in Fällen anwenden zu dürfen, wo $\zeta > 25$ mV, mußten wir wissen, daß die Koeffizienten $[f(\kappa a)]$ der folgenden Terme viel kleiner sind als die des ersten Terms. Und das wissen wir nicht. Nur bei kleinen κa muß dies wohl der Fall sein, da sonst die Theorie von Onsager bei den starken Elektrolyten, wobei auch die erste Näherung bei hohen ζ -Potentialen angewandt wird, nicht so genau stimmen könnte.

Da es nun für den Kolloidchemiker so wichtig ist zu wissen, welche Schlußfolgerungen er aus Elektrophoresemessungen ziehen darf, haben wir doch versucht, (50a und b) ohne weiteres auch auf hohe ζ -Potentiale anzuwenden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmen so gut mit den Experimenten überein, daß wir offenbar doch auch für hohe ζ -Potentiale aus (50a und b) zumindest die richtige Größenordnung des Relaxationseffektes gewinnen. Doch muß man die hier gegebenen Zahlenwerte mit der nötigen Reserve betrachten und z. B. keineswegs aus dem Umstand, daß $f(\kappa a, \zeta)$ für 2-2-Elektrolyte bei $\epsilon\zeta/kT = 4$ negativ werden kann, den Schluß ziehen, daß die E. G. schon allein infolge des Relaxationseffektes ihr Vorzeichen umkehren kann!

Die Fig. 11 für unsymmetrische Elektrolyte ist mit Hilfe von $f_1(\kappa a)$, $f_2(\kappa a)$ und $f_4(\kappa a)$ berechnet, während auf Grund der früher mitgeteilten Überlegungen der, $f_3(\kappa a)$ analoge, Term vernachlässigt ist (vgl. S. 312). Um trotzdem unsymmetrische Elektrolyte mit symmetrischen vergleichen zu können, sind in dieser Figur auch Werte für symmetrische Elektrolyte aufgenommen, bei welchen $f_3(\kappa a)$ vernachlässigt ist. Diese Werte werden jedoch der Wirklichkeit weniger nahekommen als die aus Tabelle 4 und Fig. 8.

In Fig. 8 fällt vor allem auf, daß die Theorie von Henry bei sehr kleinen ζ -Potentialen (Linie $\epsilon\zeta/kT = 0$) vollkommen bestätigt wird und daß die Abweichungen bei ζ -Potentialen unter 25 mV nur noch geringe sind. Dieser Schluß ist theoretisch wichtig, da er uns lehrt, daß der Relaxationseffekt bei kleinen ζ -Potentialen sehr wenig Einfluß hat, während dabei die elektrophoretische Bremsung gar wohl groß sein kann $[\frac{D\zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a)$ ist ja, zumindest bei großen κa , viel kleiner als $\kappa\epsilon/6\pi\eta a$]. Diese Tatsache ist auch von praktischer Wichtigkeit insbesondere für die Interpretation der E. G. von Biokolloiden, da hier viele Fälle geringer E. G. vorkommen und wir daraus nun also mit Sicherheit das ζ -Potential (und die Ladung) errechnen können.

Wenn das ζ -Potential jedoch größer als 25 mV ($\epsilon\zeta/kT > 1$) ist, hat der Relaxationseffekt einen merklichen Einfluß auf die E. G. Dieser Einfluß ist ein Maximum, wenn die Ausmaße von Teilchen und Doppelschicht von gleicher Ordnung sind. Weil der Relaxationseffekt mit wachsendem ζ -Potential so schnell zunimmt, braucht eine unbegrenzte Erhöhung des ζ keine unbegrenzte Erhöhung der E. G. nach sich zu ziehen. Dies ergibt sich sehr deutlich aus Fig. 10, wo die E. G. als Funktion von ζ und κa für 1-1-Elektrolyte gezeichnet ist. Während U bei sehr großen und sehr kleinen κa proportional ζ zunimmt, hat die U- ζ -Kurve

für dazwischenliegende Werte von κa ein Maximum. Für die üblichen Werte von κa liegen diese Maxima bei Elektrophoreseschwindigkeiten der Ordnung $5 \mu\text{cm}/\text{Vsec}$, in guter Übereinstimmung mit der schon

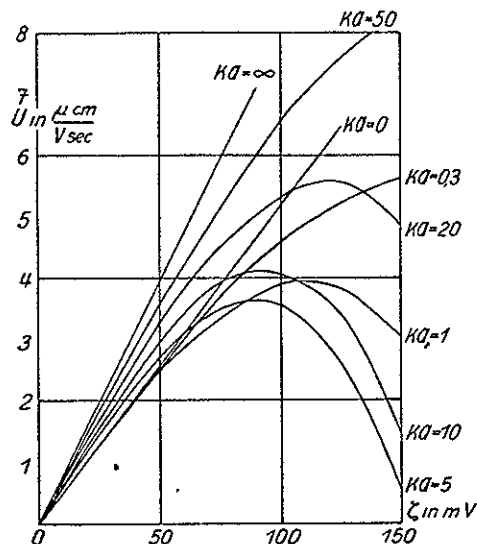


Fig. 10. Die Elektrophoreseschwindigkeit als Funktion von ζ bei verschiedenen Werten von κa (1-1-Elektrolyt).

von v. Hevesy^{38a)} aufgezeigten Maximumgeschwindigkeit der Elektrophorese. Auch das von Troelstra³⁹⁾ beobachtete Phänomen, daß die E. G. des AgJ bei abnehmendem p_j , also bei zunehmendem Teilchenpotential, ein Maximum durchschreitet, paßt völlig hierzu. Sowohl die Höhe dieses Maximums ($6 \mu\text{cm}/\text{Vsec}$) als auch das Potential, bei dem es gefunden wird (Gesamtdoppelschichtpotential 250 mV , ζ -Potential daher $< 250 \text{ mV}$), stimmen mit unseren Kurven für $\kappa a = 10$ und 20 in Fig. 10 überein. Aus den von Troelstra angegebenen

Werten für Teilchenhalbmesser ($32 \text{ m}\mu$) und Elektrolytkonzentration (12 mMol KNO_3) ergibt sich, daß bei seiner Messung κa gleich 11 war. Aus den Fig. 8 und 9 erhellt des weiteren, daß bei konstantem ζ und zunehmender Elektrolytkonzentration (zunehmende κa) die E. G. erst sinkt, zwischen $\kappa a = 1$ und $\kappa a = 10$ ein Minimum erreicht und hierauf wieder ansteigt. Mit zunehmender Valenz des Gegenions verschiebt sich dieses Minimum nach rechts, also nach höherer Elektrolytkonzentration.

Wenn man jedoch zu einem Sol einen indifferenten Elektrolyt hinzufügt, wird das ζ -Potential nicht konstant bleiben, sondern sinken, wie deutlich aus ζ -Messungen nach anderen Methoden hervorgeht, z. B. mit Hilfe des Strömungspotentials oder der Methode von de Bruyn⁴⁰⁾. Bestimmt man also die E. G. als Funktion der Elektrolytkonzentration, dann findet man zwei einander durchdringende Effekte, nämlich die wahre Änderung des ζ und die Änderung des $f(\kappa a, \zeta)$. In Fig. 12b sieht

^{38a)} G. v. Hevesy, Kolloid-Z. 21, 129 (1917); Physik. Z. 14, 49 (1913).

³⁹⁾ S. A. Troelstra, Diss. (Utrecht 1941), Fig. 38, 34 und 37.

⁴⁰⁾ H. de Bruyn, Diss. (Utrecht 1938).

man ein instruktives Beispiel hierfür³⁹⁾ bei der E. G. von AgJ in verschiedenen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentrationen. Bei zunehmendem κa sinkt die E. G. erst, erreicht ein Minimum für κa ungefähr gleich 2 ($a = 3 \cdot 10^{-6}$) und steigt danach [Einfluß von $f(\kappa a, \zeta)$], um bei noch höheren κa wieder zu sinken (wahre Senkung des ζ). Eine so vollkommene U-c-Kurve wird jedoch nur sehr selten gefunden. Bei Elektrolyten mit einwertigem Gegenion fehlt meist die erste Senkung, so daß wir wohl annehmen müssen, daß die E. G. des reinen Sols dann ungefähr im Minimum der

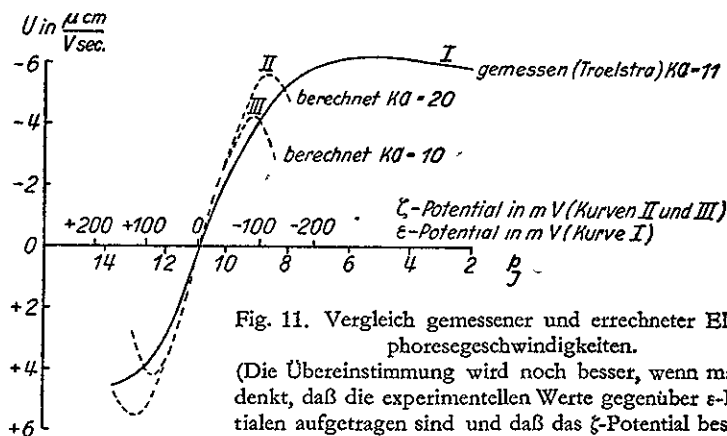


Fig. 11. Vergleich gemessener und errechneter Elektrophoreseschwindigkeiten. (Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man bedenkt, daß die experimentellen Werte gegenüber ϵ -Potentialen aufgetragen sind und daß das ζ -Potential bestimmt kleiner ist als das ϵ -Potential.)

Kurven in Fig. 8 und 11 gefunden wird. Wir treffen dann Kurven mit einem steigenden Stück [Anwachsen des $f_1(\kappa a)$ und Verminderung des Relaxationseffektes] und einem sich senkenden Stück (Abnahme des ζ) an (vgl. Fig. 14a, die der Arbeit von Powis⁴¹⁾ über die E. G. von Ölemulsionen entlehnt ist). Falls eine bis zu hoher Konzentration kontinuierlich abfallende Elektrophoresekurve gefunden wird, wie das bei mehrwertigen Gegenionen häufig der Fall ist, dürfen wir daraus wohl den Schluß ziehen, daß die Senkung des ζ die anderen Effekte übertrifft.

In Fig. 9 tritt auch deutlich hervor, in welchem Maße Elektrolyte verschiedener Valenztypen die E. G. beeinflussen. Die vorhergesagte Aufeinanderfolge stimmt gut mit den Experimenten überein (Fig. 12a und b). Umgekehrt sagt also eine derartige Ionenkurvenstreuung nur betreffs der Elektrophoreserscheinung etwas Sicheres aus, aber nicht über die zugehörigen ζ -Potentiale.

Auch der Teilchenhalbmesser muß einen Einfluß auf die E. G. ausüben. Bei gleichem ζ -Potential werden im allgemeinen große Teilchen

⁴¹⁾ F. Powis, Z. physik. Chem. 89, 91 (1915).

schneller wandern als kleine, während vielleicht in sehr reinen Solen mit kleinen Teilchen (kleine κa) das Gegenteil der Fall ist. Die Messungen von Mooney⁴²⁾ an verhältnismaßig großen Öltröpfchen und von Kemp⁴³⁾ an mit Gliadin bedeckten Quarzteilchen sind mit unserer Theorie in großen Zügen in Übereinstimmung.

Die Beweglichkeit der Ionen ist ebenfalls von einigem Einfluß auf die Relaxationskorrektur. Sehr bewegliche Ionen wie H^+ und OH^- (also mit kleinen q_+ bzw. q_-) verursachen einen kleineren Relaxationseffekt als langsame (siehe Tabelle 5).

Diese Schlußfolgerung wird von den Tatsachen nicht bestätigt, da im allgemeinen Säuren die E. G. gerade starker erniedrigen als Salze. Hier muß also wohl ein unmittelbarer Einfluß der H^+ -Ionen auf das ζ -Potential angenommen werden.

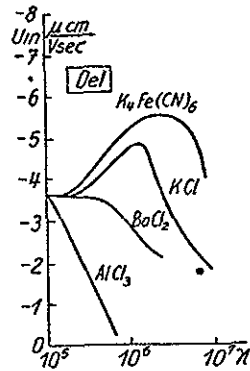


Fig. 12a. Elektrophoreseschwindigkeiten von Ol (Powis) und AgJ (Troelstra) bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen.

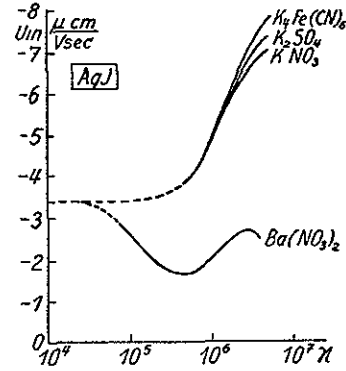


Fig. 12b.

Tabelle 5.

Einfluß der Ionenbeweglichkeit auf $f(\kappa a, \zeta)$.

Weite von $f(\kappa a, \zeta)$ für 1-1-wertige Elektrolyte bei $\frac{e\zeta}{kT} = 1$ ($\zeta = 100$ mV).

- a) $A_+ = A_- = 70$
- b) $A_+ = 350, A_- = 70$

κa	1	10	100
a) Langsame Ionen	0,728	0,75	1,358
b) Schnelle Ionen	0,774	0,83	1,369

⁴²⁾ M. Mooney, J. phys. Chem. 35, 331 (1931).
⁴³⁾ J. Kemp, Trans Faraday Soc. 31, 1347 (1935).

Es ist sicher bedauerlich, daß der in der vorliegenden Arbeit angegebenen Methode der E. G.-Berechnung von Kolloiden noch so viel Unsicherheit anhaftet, daß unsere Schlußfolgerungen unvermeidlich qualitative bleiben müssen. Es ist deshalb vielleicht ratsam, an dieser Stelle noch einmal scharf zu umreißen, in welchen Beziehungen unsere Rechnung unzulänglich bleibt.

1. Die Brownsche Bewegung des betrachteten Teilchens ist nicht berücksichtigt. Dies wird vielleicht bei Solen mit kleinen Teilchen eine allerdings nicht sehr große Fehlerquelle ergeben können.

2. Die gegenseitige Wechselwirkung der Solteilchen wurde vernachlässigt, was in sehr konzentrierten Solen nicht zulässig ist. In diesem Zusammenhange ist ein Sol als konzentriert zu betrachten, wenn die Gesamtladung der Solteilchen wenigstens von derselben Ordnung ist wie die Gesamtladung anderer Ionen im Sol.

3. Die Ionen in der Doppelschicht sind als Punktladungen aufgefaßt, wobei nur die Coulombsche Energie in Rechnung gestellt ist. Es wäre erforderlich, Ionenradius und Adsorptionskräfte etwa in der Weise zu berücksichtigen, wie Stern⁴⁴⁾ dies angegeben hat.

4. In letzter Zeit sind Hinweise gegeben worden, dahin gehend, daß die Struktur der Doppelschicht komplizierter ist, als wir sie uns bis jetzt vorstellten. Verlende⁴⁵⁾ findet, daß die Leitfähigkeit der Doppelschicht 10--50 mal größer ist als ihrer Ladung entspräche. M. Klompé⁴⁶⁾ stellt es als möglich hin, daß in Fällen, in denen die Potentialdifferenz im diffusen Teil der Doppelschicht praktisch Null ist, eine große Elektrophoreseschwindigkeit auftreten kann.

5. Der schwerste Einwand gegen unsere Berechnungen liegt jedoch in dem Umstand, daß die Reihenentwicklungen so früh abgebrochen werden, welchem Umstand zufolge die Ergebnisse nur für kleines ζ -Potential exakt gelten. Im Hinblick auf die sehr umständliche Rechenarbeit, die das Ausarbeiten höherer Näherungen erfordert, scheint es mehr empfehlenswert, die im III. Kapitel gegebenen Grundgleichungen (64a bis e) für größere ζ -Potentiale graphisch zu lösen. Auch dies wird sicher zeitaufwendend sein und in schrittweisen Näherungen ausgeführt werden müssen, aber wahrscheinlich bringt es doch schneller ans Ziel als die rein analytische Methode.

⁴⁴⁾ O. Stern, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).

⁴⁵⁾ Ed. Verlende, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 42, 764 (1939); Diss. (Gent 1940), 50.

⁴⁶⁾ M. Klompé, Diss. (Utrecht 1941).

Zusammenfassend müssen wir den Schluß ziehen, daß diese Arbeit uns noch nicht in den Stand setzt, den Zusammenhang zwischen E. G. und ζ -Potential genau anzugeben. Wohl aber wurde unsere Kenntnis des Mechanismus der Elektrophorese und der mit dem Relaxationseffekt zusammenhängenden Erscheinungen vertieft.

1. Wir vermochten exakt anzugeben, welche Faktoren bei der Berechnung der E. G. in Rechnung zu stellen sind und wie diese Rechnung ausgeführt werden kann.

2. Es wurde eine Elektrophoreseformel (48) abgeleitet, welche die elektrophoretische Bremsung und den Relaxationseffekt völlig berücksichtigt.

3. Aus (48) wurde nach Einführung einer Anzahl Näherungen die Formel (50) abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen E. G. und ζ für kleine ζ -Potentiale genau beschreibt. Dabei wird für $\zeta \rightarrow 0$ die Formel von Henry bestätigt und bewiesen, daß für ζ -Potentiale unter 25 mV zur Berücksichtigung des Relaxationseffektes nur kleine Korrekturen (einzelne Prozente) eingeführt werden müssen.

4. Wird (50) auch bei größeren ζ -Potentialen angewandt, dann ergibt sich, daß der Relaxationseffekt beträchtliche Korrekturen der E. G. erforderlich macht. Die Größenordnung dieser Korrekturen, die Abhängigkeit von za und die damit zusammenhängenden Erscheinungen entsprechen in großen Zügen den experimentellen Tatsachen, wie:

- a) Einfluß der Valenz der Neben- und Gegenionen,
- b) Maximum der E. G. (v. Hevesy),
- c) Maxima und Minima in der U-c-Kurve trotz monotonem Verlauf der ζ -c-Kurve,
- d) Erhöhung der Dielektrizitätskonstante (vgl. VI. Kapitel).

Da unsere Ergebnisse für höhere ζ -Potentiale bloß qualitative bleiben, darf die Kolloidchemie bis auf weiteres aus Elektrophorese-messungen nicht mehr als semiquantitative Schlüsse ziehen, außer wenn die E. G. klein ist ($1 \mu\text{cm/Vsec}$). Will man über genauere Werte des ζ -Potentials verfügen, dann trachte man diese mittels anderer Methoden kennenzulernen.

V. Kapitel.

Die Elektrophoresegeschwindigkeit leitender Teilchen.

Bevor wir unsere Rechnungen aus dem III. Kapitel und dem Anfang auf die E. G. leitender Teilchen anwenden können, erhebt sich die Frage, ob sich bei der Elektrophorese leitende Teilchen als solche verhalten. Mit größtem Recht wurde von verschiedenen Autoren (Henry,

Verwey, van Gils) darauf hingewiesen, daß dies zu bezweifeln ist, da beim Stromdurchgang über die Grenze leitendes Teilchen/Flüssigkeit Elektrolyse auftritt und diese Elektrolyse von Polarisationserscheinungen begleitet ist. Man kann diese Polarisation in der Überspannung ausdrücken und man müßte nun untersuchen, ob diese Überspannung größer oder kleiner ist als die Potentialdifferenz, die bei Elektrophorese zwischen der Vorder- und der Rückseite des Teilchens besteht. Elektrophoreseversuche werden nun in der Regel bei einem Potentialgefälle von einigen Volt/cm unternommen, und da die Ausmaße kolloider Teilchen von der Ordnung 10^{-6} cm sind, wird zwischen Vorder- und Rückseite eine Spannung von einzelnen Mikrovolt auftreten. Die Stromdichte kann bei Elektrophoreseversuchen zwischen 10^{-6} und 10^{-1} Amp/cm² variieren, und es ist nun also die Frage, ob bei dieser Stromdichte die Überspannung am Material, aus welchem leitende Kolloidteilchen bestehen (Ag, Au, Pt, Hg usw.) größer oder kleiner ist als einzelne Mikrovolt. Bei Messungen an Makroelektroden werden bei den genannten Stromdichten Überspannungen von einzelnen oder vielen Millivolt gefunden. Daraus könnte man unmittelbar den Schluß ziehen, daß leitende Teilchen sich bei Elektrophorese doch wie Isolatoren verhalten. Die Überspannung hängt jedoch auch von der Art der Elektrodenoberfläche ab und wird kräftig herabgesetzt, falls die Zahl aktiver Stellen an der Oberfläche zunimmt (rauhe, platinierete Elektrode). Im Vergleich zu einer Makroelektrode weist die Oberfläche eines Kolloidteilchens sehr viele aktive Stellen auf, wodurch die Überspannung wieder merklich wird verringert werden können. Auf diesem Wege kommt man also zu keinem definitiven Schluß.

Auch das Experiment bringt uns hier nicht viel weiter. In erster Näherung wird die E. G. eines leitenden Teilchens von der Kurve ($\mu = \infty$) in Fig. 3, S. 291, bestimmt werden; d. h. bei kleinen und mittleren za herrscht hier eine E. G. normaler Größe, bei sehr großen za ist die E. G. praktisch Null. Die Tatsache, daß kolloide Metalle eine normale elektrophoretische Beweglichkeit aufweisen, sagt also, solange za nicht sehr groß ist, wenig über den Stromdurchgang durch die Kolloidteilchen aus. Henry⁴⁷⁾ zitiert einen Fall, bei welchem die Polarisation absichtlich sehr klein gehalten worden war und wo dann auch bei sehr großen za keine Elektrophorese gefunden wurde (Ag-Draht in AgNO₃-Lösung). Demgegenüber stehen die Messungen von Bull und Söllner⁴⁸⁾, welche die E. G. verhältnismäßig grober Hg-Emulsionen in Hg₂(NO₃)₂-Lösung

⁴⁷⁾ D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 133, 122 (1931).

⁴⁸⁾ H. B. Bull u. K. Söllner, Kolloid-Z. 60, 263 (1932).

bestimmt und hierfür bei $\kappa a = 10-100$ noch einen Wert von gut $3 \mu\text{cm/Vsec}$ gefunden haben. Wir neigen bei Schlußfolgerung zu, daß leitende Kolloidteilchen sich bei Elektrophoreseversuchen wahrscheinlich wie Isolatoren verhalten, daß es aber nicht ausgeschlossen ist, daß sie in bestimmten Fällen als Leiter auftrieten. Das bedeutet, daß im allgemeinen unsere Randbedingungen für den Stromtransport (7 und 8 von S. 299 und S. 300) unverändert für ein leitendes Teilchen gültig bleiben, so daß die Konstanten C und B ihre Werte nach (87) und (89) behalten, weshalb auch Formel (50) unverändert angewandt werden darf. Bei der Randbedingung 5 von S. 299 muß allerdings die unendlich große Dielektrizitätskonstante eines Leiters berücksichtigt werden, was Einfluß auf den Wert von P (91) ausübt. Dies hat jedoch keinen Einfluß auf die Größe der E. G.

Wir wollen auch noch der E. G. von Teilchen, die den Strom wohl gut leiten, einzelne Sätze widmen. In diesem Falle würde nicht nur die Randbedingung 5, sondern auch die Randbedingungen 7 und 8 geändert, während übrigens die Rechnungen aus Kapitel III und dem Anhang unverändert übernommen werden konnten. Beim Inrechnungziehen der Randbedingungen treten jedoch jetzt unerwartete Schwierigkeiten auf, da zwei der Randbedingungen identisch werden und daher einer der Koeffizienten B, C und P (siehe Anhang) unbestimmt bliebe. Für einen Leiter lauten ja die Randbedingungen:

1. Stromstärke senkrecht zur Kugeloberfläche ist innerhalb und außerhalb der Kugel gleich. Da die Leitfähigkeit innerhalb der Kugel sehr groß ist, ist die Feldstärke sehr klein. Also $\Phi_1 = 0$, daher $(\Phi)_{r=a} = 0$, demnach $(I)_{r=a} = 0$ Vgl. (79), (17) und (63).

2. Der Strom durch die Oberfläche wird in einem bestimmten (gegebenen) Verhältnis von Kationen und Anionen bewerkstelligt. Es ist z. B. denkbar, daß nur die H^+ -Ionen (bei einem Pt-Sol) oder die Ag^+ -Ionen (bei einem Ag-Sol) an der Grenze Kugel/Flüssigkeit entladen werden und daß die Anionen überhaupt nicht mitwirken.

3. Die Feldstärken innerhalb und außerhalb der Kugel verhalten sich wie die Dielektrizitätskonstanten. Also ist nach (82') $D(dI/dx)_{x=r_a} = D_1(I/x)_{x=r_a}$. Da die Dielektrizitätskonstante eines guten Leiters sehr hoch ist, erfordert diese Bedingung, daß $(I)_{x=r_a} = 0$, was also mit der ersten Bedingung identisch ist. Wollte man exakt vorgehen, dann müßte auch die Ladungsverteilung innerhalb der Kugel in räumlicher Ausdehnung vorgestellt werden, wodurch gewissermaßen eine Elektronendoppelschicht entstände. Dabei mußten dann die Polarisierbarkeit des

Metallgitters und der endliche Wert der Leitfähigkeit in Rechnung gezogen werden, und dann würden Bedingung 1 und 3 einander nicht mehr genau decken. Diese Kongruenz besteht nur im Limes unendlich großer Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante.

Es erscheint nicht nützlich, dieses sehr verwickelte Problem näher auszuarbeiten, solange nicht mehr experimentelle Hinweise vorhanden sind, daß Metallteilchen sich bei der Elektrophorese tatsächlich wie Leiter verhalten. Vielmehr dürfte es vorläufig ratsam sein, die E. G. leitender Teilchen in derselben Weise zu behandeln wie die von isolierenden und auch bei ihnen unsere Formel (50) unverändert anzuwenden.

VI. Kapitel.

Die Dielektrizitätskonstante.

Die Dielektrizitätskonstante (Dk.) einer kolloiden Lösung ist im allgemeinen nicht gleich der des reinen Dispersionsmittels. Die Kolloidteilchen haben eine andere (meist niedrigere) Dk. und Leitfähigkeit als das Dispersionsmittel, wodurch die Dk. des Sols herabgesetzt wird. Als Folgeerscheinung der Deformierung der Doppelschicht bildet sich bei jedem Teilchen ein Dipol, der dem angelegten Feld entgegengesetzt gerichtet ist. Hierdurch wird die Dk. just erhöht werden. Überdies kann noch ein Eigendipolmoment der Solteilchen (Eiweiße!) und die Hydratisierung Einfluß auf die Dk. ausüben. Bei hydrophoben Solsen können wir von den beiden letztgenannten Effekten absehen und uns nun die Frage stellen, wie die Dk. sich unter Einfluß der beiden ersten Effekte einstellen wird. Wir beschränken uns dabei auf die bei sehr niedriger Frequenz gemessene Dk., wobei also die Asymmetrie in der Doppelschicht ausreichende Gelegenheit hat sich einzustellen.

In verhältnismaßig großem Abstand von einem Kolloidteilchen wird das elektrische Feld zufolge (17), (58) und (71) beschrieben durch

$$(51) \quad \Phi = -X \left(r + \frac{B}{\kappa^3 r^2} \right) \cos \vartheta.$$

Alle anderen Terme aus I (76) konvergieren nämlich mit zunehmendem r schneller gegen Null als B/r^2 . Jedes Teilchen verhält sich also nach außen hin wie ein Dipol mit dem Moment

$$(52) \quad m = -D \frac{B}{\kappa^3} X.$$

Wir können dann die Dk. des Sols der Dk. des Dispersionsmittels gleichsetzen, in welchem N Dipole, deren jeder das Moment m aufweist, dispergiert sind. Die Dk. des Sols ist dann

$$(53) \quad D_{\text{sol}} = D + \frac{4\pi Nm}{X} = D - \frac{4\pi Na^3}{3} \frac{3}{2} \frac{2B}{\kappa^3 a^3} D = D \left(1 - \frac{3}{2} \delta \frac{2B}{\kappa^3 a^3}\right),$$

wenn δ die Volumenkonzentration der dispergierten Phase darstellt.

Mit Hilfe der Formel (89) für $2B/\kappa^3 a^3$ kann nun die Dk. eines Sols unmittelbar als Funktion von Konzentration, ζ -Potential und κa berechnet werden. In Tabelle 6 sind etliche Werte des Bruches $\frac{D_{\text{sol}} - D}{D}$ für die Solkonzentration 1 Volumprozent in einem 1-1-wertigen Elektrolyt mit den Ionenbeweglichkeiten $\Lambda_+ = \Lambda_- = 70$ zusammengestellt.

Tabelle 6.

Relative Erhöhung der Dielektrizitätskonstante bei der Solkonzentration 1 Volumprozent.

ζ	κa					
	0,1	0,3	1	5	20	100
25 mV	+0,59	+0,065	-0,0028	-0,0087	-0,014	-0,015
50 mV	+2,32	+0,29	+0,031	+0,0080	-0,012	-0,015
100 mV	+8,40	+0,99	+0,128	+0,054	-0,005	-0,015

Während bei großen κa der Einfluß der niedrigen Dk. (geringe Leitfähigkeit) alle Doppelschichteneinflüsse weitaus überwiegt, sind bei kleinen κa und nicht zu kleinen ζ -Potentialen beträchtliche Erhöhungen der Dk. auf Grund der Deformierung der Doppelschicht zu erwarten. Bei sehr kleinen κa jedoch darf Formel (53) nicht mehr angewandt werden, da dann die verschiedenen Doppelschichten einander zu durchdringen beginnen, worauf bei der Ableitung von (51), (52) und (53) keine Rücksicht genommen ist. In diesem Falle wird die Dk.-Erhöhung kleiner als nach unserer Rechnung und kann dann besser nach Debye und Falkenhagen⁴⁹⁾ berechnet werden.

Aus Formel (53) und Tabelle 7 ergibt sich, daß die Erhöhung der Dk. proportional der Solkonzentration ist, mit wachsendem ζ -Potential stark zunimmt und bei wachsender Elektrolytkonzentration schnell kleiner wird und sogar in eine Herabsetzung übergeht. Aus Formel (89) für $2B/\kappa^3 a^3$ ergibt sich noch, daß auch mit zunehmender Valenz (z) und abnehmender Ionenbeweglichkeit ($1/\rho$) die Dk.-Erhöhung größer wird.

Wir können diese Schlußfolgerungen an den Messungen von Kunst⁵⁰⁾ erproben. Er bestimmte bei verschiedenen Frequenzen die Dk. einer Anzahl hydrophober Sole (AgBr, AgJ, As₂S₃) und fand dabei,

⁴⁹⁾ P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Z. 29, 401 (1928).

⁵⁰⁾ H. Kunst, Diss. (Utrecht 1940). Vgl. H. R. Kruyt u. H. Kunst, Kolloid-Z. 91, 1 (1940).

daß die Dk. nicht unbeträchtlich über der des Wassers lag. Aus seinen Zahlenangaben erhellt, daß auch die niedrigste angewandte Frequenz ($1,5 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$) noch im Dispersionsgebiet lag und daß also die statische Dk. noch größer sein muß als der bei der Frequenz $1,5 \cdot 10^5$ gemessene Wert.

Aus seinen Messungen folgt, daß die Dk.-Erhöhung der Solkonzentration proportional ist und, auf ein Gehalt von 1 Volumprozent umgerechnet, von 0,055—0,230 variiert. Auch die Größenordnung stimmt also sehr gut mit dem für $\kappa a \sim 1$ von uns vorhergesagten Werte⁵¹⁾. Der vorhergesagte Einfluß der Beweglichkeit der Gegenionen wird durch die Tatsache bestätigt, daß die Dk.-Erhöhung saurer Sole ungefähr um 10% kleiner ist als die neutraler Sole.

Dagegen entspricht unseren Erwartungen nicht die Tatsache, daß alle Elektrolyte die Dk. erhöhen. Bei mehrwertigen Elektrolyten (Zunahme des z) und potentialbestimmenden Elektrolyten (Zunahme des ζ) wäre dies noch begreiflich, aber nicht bei einwertigen Elektrolyten wie KNO₃.

Im großen und ganzen dürfen wir jedoch wohl sagen, daß unsere Rechnungen sich den Messungen genügend gut anschließen, so daß umgekehrt der Schluß erlaubt ist, daß wir diese Dk.-Erhöhungen tatsächlich dem Relaxationseffekt zuschreiben müssen. Daß dem auch die Dispersionsfrequenz entspricht, können wir folgendermaßen aufzeigen. Zum Aufbau der Doppelschicht ist Zeit erforderlich: die Relaxationszeit. Falls die Dauer einer Periode des Wechselfeldes, in welchem die Dk. gemessen wird, kürzer ist als diese Relaxationszeit, hat die Doppelschicht nicht genügend Zeit, sich dem immer wieder wechselnden Zustand anzupassen, und wird nicht oder kaum mehr deformiert, so daß die Dk.-Erhöhung unterbleibt.

Nach Debye und Falkenhagen⁵²⁾ ist die Relaxationszeit der Doppelschicht

$$\theta = \frac{\rho}{\kappa^2 k T}.$$

Ihrer Ableitung ist zu entnehmen, daß diese Zeit nicht von den Ausmaßen des Teilchens abhängt, wenn man die Brownsche Bewegung dieses Teilchens vernachlässigt.

Für Ionen normaler Beweglichkeit ($\Lambda = 70$) und mit $\kappa = 10^5$ bzw. 10^6 , entsprechend einer Elektrolytkonzentration 10^{-5} -bzw. 10^{-3} normal,

⁵¹⁾ Den Angaben von Kunst ist zu entnehmen, daß bei ihm $a = 3 \cdot 10^{-6}$ und $\kappa = 10^5$ bis 10^6 , also κa 0,3 bis 3 ist.

⁵²⁾ P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Z. 29, 123 (1928). ρ = durchschnittliche Reibungskonstante der Ionen in der Doppelschicht.

ist die Relaxationszeit $\Theta = \frac{1}{2 \cdot 10^5}$ sec bzw. $\frac{1}{2 \cdot 10^7}$ sec, was mit der Tatsache gut übereinstimmt, daß die Dispersion der Dk. sich über das ganze von Kunst gemessene Frequenzgebiet ($1,5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^7$) erstreckt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird eine theoretische Behandlung der Beziehung zwischen der Elektrophoresegeschwindigkeit (E. G.) und dem Potential der Doppelschicht von Kolloidteilchen geboten.

Es wurde die Ableitung einer Elektrophoresegleichung angestrebt, welche die Gesamtsumme der die Elektrophorese begleitenden hydrodynamischen und elektrischen Kräfte zum Ausdruck bringt. In dieser Gleichung sollte dem Relaxationseffekt, welcher der Deformierung der Doppelschicht zuzuschreiben ist, voll Rechnung getragen werden.

Nach einer Einleitung sind im II. Kapitel die der Ableitung der E. G. eines kugelförmigen Teilchens zugrunde liegenden Prinzipien behandelt. Das Problem ist in zwei Teile zerlegt worden: In Kapitel IIa (elektrischer Abschnitt) sind die Bildung des elektrischen Feldes und die Verteilung der Ionen beschrieben, welche die Kugel unter dem Einfluß elektrischer Kräfte, der Diffusion und Flüssigkeitsströmung umgeben. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Bedingungen gewidmet, denen die Ionenverteilung an der Grenzfläche von Kugel und Flüssigkeit unterworfen ist. In Kapitel IIb (hydrodynamischer Abschnitt) ist gezeigt, wie die E. G. durch Anwendung der gebräuchlichen Bewegungsgleichungen einer viskosen Flüssigkeit errechnet werden kann, wenn die Struktur des elektrischen Feldes bekannt ist.

Im III. Kapitel sind die Rechnungen weiterentwickelt. Das hydrodynamische Problem kann ohne Einführung von Näherungen gelöst werden. So kommt man zu Gleichung (48), in welcher, als Zusätze zur Antriebskraft und dem Viskositätswiderstand, die elektrophoretische Bremsung, der Relaxationseffekt und die gegenseitige Wechselwirkung dieser beiden Effekte berücksichtigt sind.

Die Integration der Differentialgleichungen für die Ionenverteilung in der Doppelschicht kann nicht ohne Einführung von Näherungen durchgeführt werden. Die Lösung könnte (im Anhang) durch Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen von $e\zeta/kT$ gefunden werden (e = die Ladung des Elektrons, ζ = Potential der Doppelschicht, k = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur). Der erste und zweite Term dieser Reihe sind berechnet. Mit diesen Angaben bezüglich der Ionenverteilung kann aus Gleichung (48) die Elektrophoresegleichung (50) abgeleitet werden, welche die Beziehung zwischen E. G., ζ -Potential,

Kugelradius und Ausmaßen der Doppelschicht darstellt. Bei dieser Ableitung ist angenommen, daß die Kugel aus einem isolierenden Stoff besteht.

Im IV. Kapitel werden die Folgerungen aus Gleichung (50) diskutiert. Für kleine Werte des ζ -Potentials können die Ergebnisse als gesichert betrachtet werden. Anwendung von (50) auf höhere Werte des ζ -Potentials führt, obwohl sie durch die Herleitung nicht gerechtfertigt erscheint, zu annehmbaren Ergebnissen. Solange die Werte des ζ -Potentials 25 mV nicht überschreiten, erfordert die Elektrophoresegleichung von Henry nur kleine Korrekturen (wenige Prozent). Bei größeren ζ -Werten kann der Relaxationseffekt einen beträchtlichen, gewöhnlich vermindernenden Einfluß auf die E. G. ausüben. Als Folgeerscheinungen des Relaxationseffekts können angesehen werden:

1. die Tatsache, daß nur in ganz außergewöhnlichen Fällen Elektrophoresegeschwindigkeiten gefunden worden sind, die $5 \mu\text{cm/Vsec}$ überschreiten;
2. der Einfluß der Valenz der Ionen beider Vorzeichen;
3. die Anwesenheit von Maxima und Minima in der E. G.-Konzentrationskurve bei einem monotonen Verlauf der ζ -Konzentrationskurve.

Im V. Kapitel ist die Elektrophorese leitender Teilchen in Kürze untersucht worden.

Schließlich wird im VI. Kapitel eine auf den Relaxationseffekt gegründete Erklärung des hohen Wertes der Dielektrizitätskonstante konzentrierter hydrophober Sole gegeben.

Es ist mir ein Bedürfnis, Prof. Dr. H. R. Kruyt für sein fortwährendes Interesse beim Zustandekommen dieser Arbeit herzlich zu danken.

Auch Dr. K. H. Schwarz danke ich für die Sorgfalt, mit der er diese Arbeit aus dem Holländischen übersetzt hat.

Anhang.

A. Berechnung der Ionenverteilung und des elektrischen Feldes.

Im Kapitel III ist die Lösung des hydrodynamischen Problems behandelt worden, die ohne Vernachlässigungen auf die Formel (48b) für die E. G. geführt hat. Die in dieser Formel auftretende Funktion R , die das elektrische Feld um die bewegende Kugel beschreibt, muß noch aus den Differentialgleichungen (10), (13) und (14) bestimmt werden.

Hierbei haben wir nicht eine ebenso weitgehende Gültigkeit erreicht wie beim Aufstellen der Elektrophoreseformel (48). Wir haben

Näherungen anwenden müssen, denen zufolge die erhaltenen Ergebnisse nur bei niedrigen Doppelschichtpotentialen exakt gelten.

Indem wir aus den Formeln (12) und (9) v_+ und v_- eliminieren, finden wir für Ψ die Differentialgleichung

$$(54) \quad \Delta \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{D} \left(z_+ \varepsilon v_{+0} e^{-\frac{z_+ \varepsilon \Psi}{kT}} - z_- \varepsilon v_{-0} e^{+\frac{z_- \varepsilon \Psi}{kT}} \right).$$

Wir führen nun für r und Ψ neue Veränderliche x und y ein, die auch in den weiteren Rechnungen verwendet werden sollen.

$$(55) \quad x = z r = r \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2 (z_+^2 v_{+0} + z_-^2 v_{-0})}{D k T}}.$$

$$(56) \quad y = \frac{\varepsilon \Psi}{k T}.$$

Bei 25° C wird

$$(56a) \quad y = 0,0389 \Psi \approx \frac{1}{25} \Psi,$$

worin Ψ in Millivolt ausgedrückt ist.

Erwagen wir noch, daß $z_- v_- \approx z_+ v_+$, dann geht (54) mit den neuen Veränderlichen über in

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \frac{e^{-z_- y} - e^{-z_+ y}}{z_+ + z_-}.$$

Entwickeln der e-Potenzen der rechten Seite führt zu

$$(57) \quad \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = y + (z_- - z_+) \frac{y^2}{2} + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \frac{y^3}{6} + \dots$$

In der Näherung von Debye und Huckel wird nur mit dem ersten Gliede der Reihenentwicklung gerechnet. Dabei werden also Summanden proportional y^2 vernachlässigt, wenn man es mit einem unsymmetrischen Elektrolyt zu tun hat, und solche proportional y^3 bei symmetrischem Elektrolyt.

Da sich ergeben wird, daß die Korrekturen für den Relaxationseffekt auch von der Ordnung y^2 bzw. y^3 sind, ist es nötig, in bestimmten Teilen der weiteren Rechnung auch die 2. und 3. Näherung der Lösung der Gleichung (57) zu berücksichtigen⁵³). In erster Näherung lautet die Lösung der Gleichung (57)

$$(58) \quad Y_1 = \frac{A e^{-x}}{x} + \frac{A_2 e^{+x}}{x}.$$

⁵³) Für die Potentialverteilung rund um Ionen, also für kleine v_a , ist dieses Problem ausführlich bearbeitet von T. H. Gronwall, V. la Mer u. K. Sandved, Physik. Z. 29, 358 (1928), und T. H. Gronwall, V. la Mer u. L. Greiff, J. phys. Chem. 35, 2245 (1931).

Die Konstante A_2 hat den Wert Null, da sonst y unendlich würde, wenn sich der x -Wert dem Unendlichen naht. Zur Auflösung in zweiter Näherung wird nun gesetzt

$$y = \frac{A e^{-x}}{x} + Y_2.$$

Indem wir dies in (57) einsetzen, finden wir eine Gleichung, aus der Y_2 bestimmt werden kann:

$$\frac{d^2 Y_2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dY_2}{dx} - Y_2 = (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{2x^2} + \text{höhere Potenzen von } A e^{-x}.$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung hat dieselbe Gestalt wie (58). Das partikuläre Integral kann folgendermaßen geschrieben werden²⁷):

$$(59) \quad Y_2 = \frac{1}{2} \int_0^x (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2t}}{2t^2} \left[\frac{e^x e^{-t}}{x t} - \frac{e^{-x} e^t}{x t} \right] t^2 dt = \\ = - (z_- - z_+) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{e^x}{4x} \int_0^x \frac{e^{-t} dt}{t} - \frac{e^{-x}}{4x} \int_0^x \frac{e^t dt}{t} \right\}.$$

Hierbei wurde die Eigenschaft in Anwendung gebracht, daß

$$\int_0^x \frac{e^{-at} dt}{t} = \int_0^{ax} \frac{e^{-t} dt}{t},$$

was durch Differenzieren leicht zu beweisen ist.

Der Wert der Funktion $\int_0^x \frac{e^{-t} dt}{t}$ für verschiedene x kann in Tabellen⁵⁴) nachgeschlagen werden. Diese Werte können auch aus einer der beiden folgenden Reihenentwicklungen⁵⁵) berechnet werden, von welchen die erste für jedes x konvergiert, aber für große x unpraktisch ist, während die zweite sich gerade für große x -Werte eignet.

Für kleine x :

$$\int_0^x \frac{e^{-t} dt}{t} = +0,577 \dots + \ln x - \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} - \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \frac{x^4}{4 \cdot 4!} - \dots$$

Für große x :

$$\int_0^x \frac{e^{-t} dt}{t} = e^{-x} \left(-\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} - \frac{2!}{x^3} + \frac{3!}{x^4} - \dots \right).$$

⁵⁴) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln (Leipzig 1938), S. 6.

⁵⁵) G. Brunel, Enzyklopadie der mathematischen Wissenschaften Bd. 2, Teil 1 (Leipzig 1916), S. 174. Siehe auch E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln (Leipzig 1938), S. 1.

Die Reihe für große x ist eine halbkongvergente Reihe. Falls sie bei dem Term $\frac{(n-1)!}{x^n} e^{-x}$ abgebrochen wird, wird der Term $n! \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t^{n+1}}$ vernachlässigt. Sein absoluter Wert ist sicher kleiner als

$$n! e^{-x} \int_{\infty}^x \frac{dt}{t^{n+1}} = \left| \frac{(n-1)! e^{-x}}{x^n} \right|,$$

so daß der Fehler stets kleiner ist als der letzte mitgerechnete Term.

Da die Funktion $\int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t}$ in der weiteren Rechnung wiederholt vorkommt, wollen wir hierfür ein besonderes Symbol einführen, nämlich

$$(60) \quad \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t} = E(x).$$

Wenn die Näherungswerte für $E(x)$ in (59) substituiert werden, dann nimmt Y_2 die Gestalt an:

für kleine x :

$$Y_2 \approx (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x} x \ln 3}{\lambda^2 \cdot 4};$$

für große x :

$$Y_2 \approx (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{\lambda^2} \left(\frac{1}{6} - \frac{2}{9x} \dots \right).$$

Nahe beim Teilchen ($x = za$) ist $\frac{Ae^{-x}}{x}$ ungefähr gleich $y_{r=a}$ und liegt zwischen 0 und 4, bei ζ -Potentialen zwischen 0 und 100 mV. Mit zunehmendem x nimmt $\frac{Ae^{-x}}{x}$ schnell ab, so daß Y_2 in großem Abstand vom Teilchen stets viel kleiner ist als Y_1 ; auch nahe beim Teilchen ist $Y_2 \ll Y_1$, wenn x klein ist (also wenn $za \ll 1$); aber wenn $za \gg 1$, dann ist Y_2 in nächster Nähe des Teilchens gegenüber Y_1 nicht zu vernachlässigen. Es wird sich dann auch ergeben, daß die Rücksichtnahme auf höhere Näherungen der Lösungen von (57) gerade bei großen za wichtig ist.

In zweiter Näherung ist also die Lösung von (57):

$$y = \frac{Ac^{-x}}{x} - (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \left\{ \frac{xe^x}{4} E(x) - \frac{xe^{3x}}{4} E(3x) \right\}.$$

In ganz analoger Weise wird als Lösung in dritter Näherung gefunden:

$$(61) \quad y = \frac{Ac^{-x}}{x} - (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \left\{ \frac{xe^x}{4} E(x) - \frac{xe^{3x}}{4} E(3x) \right\} - \\ - (z_- - z_+)^2 \frac{A^3 e^{-3x}}{x^3} \left\{ \frac{x^2 e^{4x}}{8} \int_{\infty}^x \frac{e^{-3t} E(t)}{t} dt - \frac{x^2 e^{4x}}{8} \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} E(3t)}{t} dt - \right. \\ \left. - \frac{x^2 e^{2x}}{8} \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} E(t)}{t} dt + \frac{x^2 e^{2x}}{8} \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} E(3t)}{t} dt \right\} - \\ - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \frac{A^3 e^{-3x}}{x^3} \left\{ \frac{x^2 e^{4x}}{3} E(4x) - \frac{x^2 e^{2x}}{6} E(2x) \right\}.$$

Der Wert der Konstante A muß so gewählt werden, daß y den Wert $\frac{\xi \zeta}{kT}$ annimmt, falls auf der rechten Seite von (61) za statt x eingesetzt wird.

Die Reihe für y , von welcher hier die ersten Terme angeschrieben sind, konvergiert um so schneller, je kleiner x ist, aber auch für große x immer noch besser als die Reihe von Formel (57). Wir sind uns dessen bewußt, daß die Rücksichtnahme auf diese einzelnen Extraterme im allgemeinen keine große Verbesserung gegenüber der 1. Näherung von Debye und Hückel bedeutet, aber es ist in unserem Falle nötig, speziell diese Terme mitzuzahlen, da sie bei größeren za von gleicher Ordnung wie die Relaxationsterme sein können. Vgl S. 361.

Um nun aus den Beziehungen (10) und (13) die Ionenverteilung in der von der Elektrophorese deformierten Doppelschicht zu bestimmen, schreiben wir (10) in der Form:

$$(10') \quad 0 = \mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{e_{\pm}} \Delta \Phi \mp \left(\text{grad} \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{e_{\pm}} \cdot \text{grad} \Phi \right) \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{e_{\pm}} \Delta \Psi \mp \\ \mp \left(\text{grad} \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{e_{\pm}} \cdot \text{grad} \Psi \right) - \frac{kT}{e_{\pm}} \Delta \sigma_{\pm} + v_{\pm} \text{div} u + (u \cdot \text{grad} v_{\pm}).$$

Nach Einführung der neuen Variablen x [aus (55)] und y [aus (56)] und Anwendung der Beziehungen (9) für v_+ und v_- , (17) für Φ , (54) für $\Delta \Psi$, (56) für Ψ und (15b) für u gehen (10') und (13) über in (62a, b und c).

(62a und b)

$$0 = \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon X \cos \vartheta}{e_{\pm}} \left\{ \mp \frac{\Delta \Phi}{x X \cos \vartheta} e^{\mp z_{\pm} y} - z_{\pm} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dy}{dx} \frac{d(xR)}{dx} \right\} \mp \\ \mp \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon \sigma_{\pm}}{D x X \cos \vartheta} (e^{z_{\pm} y} - e^{-z_{\pm} y}) \mp (z_+ + z_-) \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon}{D x X \cos \vartheta} \frac{\partial \sigma_{\pm}}{\partial x} \frac{dy}{dx} - \\ - \frac{z_+ + z_-}{z_{\pm}} \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon}{D x X \cos \vartheta} \frac{\Delta \sigma_{\pm}}{x^2} \mp \frac{v_{\pm}}{X \cos \vartheta} \frac{e_{\pm}}{\epsilon} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dy}{dx}.$$

$$(62c) \quad - \frac{\Delta \Phi}{x X \cos \vartheta} = \frac{4\pi z_+ \epsilon}{D x X \cos \vartheta} \sigma_+ - \frac{4\pi z_- \epsilon}{D x X \cos \vartheta} \sigma_-.$$

Es ist nun naheliegend, als neue Variable einzuführen:

$$(63) \quad S = - \frac{\Delta \psi}{\kappa X \cos \vartheta} \quad \Sigma_+ = \frac{4\pi z_+ \varepsilon}{D \kappa X \cos \vartheta} \sigma_+ \\ I = R \zeta = - \frac{\kappa \psi}{X \cos \vartheta} \quad \Sigma_- = \frac{4\pi z_- \varepsilon}{D \kappa X \cos \vartheta} \sigma_-$$

Von S und I wissen wir aus (22) bzw. (17), daß sie Funktionen von ζ allein, also auch von x allein sind. Wir nehmen an, daß dies auch bei Σ_+ und Σ_- der Fall ist. Mit Hilfe der Definitionen (63) leiten wir dann aus (62a, b und c) und (22) das folgende Gleichungssystem ab:

$$(64a \text{ und } b) \quad \frac{d^2 \Sigma_{\pm}}{d\lambda^2} + \frac{2}{x} \frac{d \Sigma_{\pm}}{dx} - \frac{2 \Sigma_{\pm}}{x^2} \pm z_{\pm} \frac{d \Sigma_{\pm}}{dx} \frac{dy}{dx} \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \Sigma_{\pm} (e^{z_+ y} - e^{-z_+ y}) \mp \\ \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} S e^{\mp z_{\pm} y} + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dI}{dx} \frac{dy}{dx} \pm \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{z_{\pm} \varrho_{\pm}}{(z_+ + z_-) \varepsilon} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dy}{dx} = 0.$$

$$(64c) \quad \Sigma_+ - \Sigma_- = S$$

$$(64d) \quad S = \frac{d^2 I}{d\lambda^2} + \frac{2}{x} \frac{dI}{dx} - \frac{2I}{x^2}.$$

Die Funktion $\frac{u_r}{X \cos \vartheta}$, die in (64a und b) vorkommt, kann nach (49a) und (37) in R , ψ und r , also in I , y und x ausgedrückt werden.

$$(64e) \quad \frac{u_r}{X \cos \vartheta} = - \frac{D k T}{6 \pi \eta \varepsilon} \int_{\rho_a}^x d \left(\frac{1}{\lambda^3} \right) \int_{\rho_a}^x \lambda^3 \left\{ \frac{I}{x} \frac{dy}{dx} - 2x \int_{\infty}^x \left(\frac{1}{\lambda^2} \frac{dI}{dx} - \frac{I}{x^3} \right) \frac{dy}{dx} dx \right\} dx.$$

Es ist uns leider unmöglich gewesen, die vollständige Lösung des Gleichungssystems (64) festzustellen. Wir haben uns daher damit begnügen müssen, die Funktionen Σ_+ , Σ_- , S , I und schließlich U nach ansteigenden Potenzen von y in Reihen zu entwickeln, wobei die Koeffizienten ziemlich komplizierte Funktionen von x sind. Diese Reihenentwicklungen sind schon nach einer kleinen Termzahl abgebrochen, so daß unsere Ergebnisse in erster Instanz nur für kleine y , das will besagen, für kleine ζ gültig sind. Prinzipiell ist es jedoch möglich, nach dem hier angegebenen Verfahren mehr Terme der Reihen zu bestimmen. Dies erfordert allerdings enorme Rechenarbeit. Wir haben die Reihen nur so weit fortgesetzt, als es zur Berechnung des ersten Terms erforderlich war, der den Einfluß des Relaxationseffektes auf die Elektrophorese beschreibt. Der Weg, den wir hierbei beschritten haben, ist in großen Zügen der folgende:

Indem wir die Gleichungen (64a) und (64b) voneinander subtrahieren, (61) und (64c) verwenden und $e^{\pm z_{\pm} y}$ entwickeln, finden wir für S die Differentialgleichung

$$(64f) \quad \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S \left(1 + (z_- - z_+) y \dots \right) - \\ - \left(z_+ \frac{d \Sigma_+}{dx} + z_- \frac{d \Sigma_-}{dx} \right) \left(A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) + \dots \right) + \\ + (z_+ \Sigma_+ + z_- \Sigma_-) \left(y + \frac{(z_- - z_+) y^2}{2} \dots \right) + \\ + \left\{ (z_- - z_+) + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y + \dots \right\} \frac{dI}{dx} \left\{ A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) - \dots \right\} - \\ - (z_- - z_+) A^2 \frac{e^{-2x}}{4} \left\{ \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) e^x E(x) + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) e^{3x} E(3x) \right\} - \\ - \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_- + (z_-^2 \varrho_- - z_+^2 \varrho_+) y \dots}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \left(A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) \dots \right) = 0.$$

Bedenken wir nun, daß die Reihe für I mit einem Term beginnt, der proportional y^0 ist, während die Reihen für S , Σ_+ , Σ_- und $u_r/X \cos \vartheta$ mit einem y^1 proportionalen Term beginnen, dann können wir das folgende Schema aufstellen, um zu einer Lösung des Gleichungssystems (64a bis f) zu gelangen. Der Reihe nach werden die Lösungen bestimmt von:

- A. I aus (64d) in 0. Näherung, also unter Vernachlässigung von y , führt zu (66)
- B. S „ (64f) „ 1. „ „ „ „ „ „ y^2 „ „ (68)
- C. I „ (64d) „ 1. „ „ „ „ „ „ „ y „ „ (70)
- D. Σ_{\pm} „ (64a, b) „ 1. „ „ „ „ „ „ „ y „ „ (71)
- E. u „ (64e) „ 1. „ „ „ „ „ „ „ y „ „ (72)
- F. S „ (64f) „ 2. „ „ „ „ „ „ „ y^3 „ „ (75)
- G. I „ (64d) „ 2. „ „ „ „ „ „ „ y „ „ (76)
- H. Σ_{\pm} „ (64a) „ 2. „ „ „ „ „ „ „ y „ „ (78)

I Danach werden die Lösungen für S , I und Σ_{\pm} in die Randbedingungen eingesetzt, um die Integrationskonstanten festzustellen, was zu (87), (89) und (91) führt.

Schließlich wird (in Anhang B) U in dritter Näherung aus (64e) bestimmt, oder etwas einfacher aus (48b), wenn für x der Wert ∞ eingesetzt wird.

Bevor wir hierzu übergehen, schreiben wir (64f) noch einmal an, und zwar mit Inbegriff aller Terme der Ordnung y^2 und unter Vernachlässigung höherer Potenzen von y . Wir finden dann:

$$(65) \quad \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S \left\{ 1 + (z_- - z_+) \frac{A e^{-x}}{x} \right\} - \\ - \left(z_+ \frac{d \Sigma_+}{dx} + z_- \frac{d \Sigma_-}{dx} \right) A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) + (z_+ \Sigma_+ + z_- \Sigma_-) \frac{A e^{-x}}{x} + \\ + \left\{ (z_- - z_+) + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \frac{A e^{-x}}{x} \right\} \frac{dI}{dx} A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) - \\ - (z_- - z_+) A^2 \frac{e^{-2x}}{4} \left\{ \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) e^x E(x) + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \frac{dI}{dx} - \\ - \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) = 0.$$

A. I in 0. Näherung.

Die Lösung von I aus (64d) hat die Gestalt²⁷⁾

$$(66) \quad I = B_1 x + \frac{B}{x^2} + x \int \frac{dx}{x^2} \int x^3 S dx.$$

Da S von der Ordnung y (und höher) ist, enthält das Integral in (66) nur Glieder von der Ordnung y oder einer höheren, so daß als 0. Näherung für I (66') gefunden wird:

$$(66') \quad I = x + \frac{B}{x^2}.$$

Die Konstante $B_1 = 1$ gesetzt, da I sich dem Werte x nähern muß, wenn x sich dem Unendlichen nähert [vgl. (63), (56) und (17')].

B. S in 1. Näherung.

Um S in erster Näherung lösen zu können, schreiben wir (64f) unter Vernachlässigung aller Terme der Ordnung y^2 oder einer höheren an. Die Terme mit u_r und Σ_{\pm} kommen dabei gänzlich in Wegfall, so daß (64f) übergeht in

$$(67) \quad \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S + (z_- - z_+) \left(1 - \frac{2B}{x^3}\right) A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) = 0.$$

Die Lösung²⁷⁾ ist

$$S = P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + Q \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) e^x - \frac{1}{2} \int^x (z_- - z_+) \left(1 - \frac{2B}{\xi^3}\right) A e^{-\xi} \times \\ \times \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi^2}\right) \xi^2 \left\{ \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) e^x \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi^2}\right) e^{-\xi} - \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi^2}\right) e^{\xi} \right\} d\xi,$$

worin P und Q Integrationskonstanten sind.

Nach Durchführung der Integration ergibt dies

$$(68) \quad S = P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + Q \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) e^x + \\ + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4x} + \frac{3}{4x^2}\right) + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3}.$$

Q muß gleich Null sein, da sonst S unendlich groß würde, wenn $x \rightarrow \infty$.

C. I in 1. Näherung.

Indem wir diese Funktion S in (64d) einsetzen, finden wir die Differentialgleichung

$$(69) \quad \frac{d^2 I}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dI}{dx} - \frac{2I}{x^2} = P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4x} + \frac{3}{4x^2}\right) + \\ + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3},$$

woraus I isoliert werden kann.

$$(70) \quad I = x + \frac{B}{x^2} + P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{1}{2} + \frac{7}{4x} + \frac{7}{4x^2}\right) + \\ + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left(\frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{xc^x}{12} E(x)\right).$$

D. Σ_+ und Σ_- in 1. Näherung.

Mit S nach (68), I nach (70) und y nach (58) können nun aus (64a und b) Lösungen für Σ_+ und Σ_- gefunden werden. Die Differentialgleichungen für Σ_+ und Σ_- werden:

$$\frac{d^2 \Sigma_{\pm}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\Sigma_{\pm}}{dx} - \frac{2\Sigma_{\pm}}{x^2} \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \left\{ P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + \right. \\ \left. + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4x} + \frac{3}{4x^2}\right) + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3} \right\} - \\ - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} \left(1 - \frac{2B}{x^3}\right) A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) = 0.$$

Ihre Lösung ist:

$$(71) \quad \Sigma_{\pm} = C_1 x + \frac{C}{x^2} \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} \pm \\ \pm \frac{z_{\pm} (z_- - z_+)}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left(\frac{7}{4x^2} + \frac{7}{4x} + \frac{1}{2}\right) \pm \\ \pm \frac{z_{\pm} (z_- - z_+)}{z_+ + z_-} B A e^{-x} \left(\frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{xc^x}{12} E(x)\right) + \\ + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left\{ \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - B \left(\frac{1}{2x^3} - \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{xc^x}{12} E(x)\right) \right\}.$$

C_1 muß gleich Null sein, da Σ_+ und Σ_- sich für $x \rightarrow \infty$ Null nähern. C hat für beide Gleichungen denselben Wert, da $\Sigma_+ - \Sigma_- = S$ und da S keinen Term enthält, der $1/x^2$ proportional wäre.

E. $u_r/X \cos \vartheta$ in 1. Näherung.

Die hier gefundenen ersten Näherungslösungen für S, Σ_+ , Σ_- und I werden nun in (65) eingesetzt, um so die 2. Näherung für S zu bestimmen. Hierbei muß überdies noch eine erste Näherungslösung für $u_r/X \cos \vartheta$ gegeben sein. Diese wird aus (64e) gefunden unter Benutzung von

$$(66') \quad I = x + \frac{B}{x^2}$$

und

$$(58) \quad y = \frac{A e^{-x}}{x}.$$

Das Durchführen der Integrationen verursacht keine besonderen Schwierigkeiten und liefert als Ergebnis

$$(72) \quad \frac{u_r}{X \cos \vartheta} = \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left[\left\{ -\frac{Ac^{-\gamma a}}{\gamma a} - \frac{BAc^{-\gamma a}}{\gamma a} \left(\frac{1}{8\gamma a} - \frac{5}{24} - \frac{\gamma a}{48} + \frac{\gamma^2 a^2}{48} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{BA}{4} \left(1 - \frac{\gamma^2 a^2}{12} \right) E(\gamma a) \right\} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\gamma^3} \left\{ Ac^{-\gamma a} (3 + 3\gamma a + \gamma^2 a^2) + \right. \right. \\ \left. \left. + BAe^{-\gamma a} \left(\frac{1}{5} - \frac{\gamma a}{20} + \frac{\gamma^2 a^2}{60} - \frac{\gamma^3 a^3}{120} + \frac{\gamma^4 a^4}{120} + \frac{\gamma^5 a^5 e^{\gamma a}}{120} E(\gamma a) \right) \right\} + \right. \\ \left. + \left\{ -3Ac^{-\gamma} \left(\frac{1}{\gamma^3} + \frac{1}{\gamma^2} \right) - BAe^{-\gamma} \left(\frac{1}{5\gamma^3} - \frac{7}{40\gamma^2} + \frac{9}{40\gamma} + \frac{1}{80} - \frac{\gamma}{80} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{BA}{4} \left(1 - \frac{\gamma^2}{20} \right) E(\gamma) \right\} \right].$$

Für $x \rightarrow \infty$ wird $u_r/X \cos \vartheta = -U$. Nennen wir noch den Koeffizienten von $1/x^3$ in (72) F, dann kann (72) in der Form

$$(72') \quad -\frac{u_r}{X \cos \vartheta} = -U + \frac{F}{x^3} - \frac{3DkT}{6\pi\eta\epsilon} \frac{Ac^{-x}}{x} \left\{ \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \right. \\ \left. - B \left(\frac{1}{15x^3} - \frac{7}{120x} + \frac{3}{40} + \frac{x}{240} - \frac{x^2}{240} + \frac{1}{12} \left(x - \frac{x^3}{20} \right) e^x E(x) \right) \right\}$$

geschrieben werden.

F. S in 2. Näherung.

Indem man die Werte von S aus (68), Σ_{\pm} aus (71), I aus (70) und $u_r/X \cos \vartheta$ aus (72') in (65) einsetzt, wird die definitive Differentialgleichung für S gefunden.

$$(73) \quad \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S - (z_- - z_+) PAe^{-2x} \left(\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\ - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left(\frac{3}{4x^3} + \frac{3}{4x^2} + \frac{1}{2x} \right) - (z_- - z_+)^2 BA^2 e^{-2x} \frac{1}{2x^4} + \\ + (z_+ + z_-) CAe^{-x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) - (z_- - z_+) PAe^{-2x} \left(\frac{2}{x^3} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) - \\ - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{2x^6} + \frac{5}{3x^5} + \frac{7}{12x^4} - \frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} - \\ - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left(\frac{7}{2x^5} + \frac{7}{x^4} + \frac{7}{x^3} + \frac{4}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \\ - (z_- - z_+)^2 BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{3x^5} + \frac{5}{12x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} - \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{12x^3} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} + (z_- - z_+) Ac^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) -$$

$$- (z_- - z_+) BAe^{-x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} \right) - (z_- - z_+) PAe^{-2x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{3}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\ - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left(\frac{7}{2x^5} + \frac{7}{x^4} + \frac{21}{4x^3} + \frac{9}{4x^2} + \frac{1}{2x} \right) - \\ - (z_- - z_+)^2 BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{3x^5} + \frac{5}{12x^4} - \dots - \frac{1}{12x^3} - \frac{1}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) \right\} + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{x^5} + \frac{1}{x^2} \right) - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^2} \right) - \\ - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left(1 - \frac{2B}{x^3} \right) \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\ + \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} UAe^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} FAe^{-x} \left(\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^4} \right) + \\ + \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \cdot \frac{3DkT}{6\pi\eta\epsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} + \right. \\ \left. + B \left(\frac{1}{15x^5} + \frac{1}{120x^4} + \frac{1}{60x^3} + \frac{19}{240x^2} - \dots - \frac{1}{240} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{20} - \frac{x}{20} \right) e^x E(x) \right\} = 0.$$

Aus Formel (68) erhellt, daß in einer Lösung eines unsymmetrischen Elektrolyts ($z_- \neq z_+$) schon in 1. Näherung Relaxationseffekte gefunden werden, während diese Effekte bei einem symmetrischen Elektrolyt erst in 2. Näherung zutage treten⁵⁶).

Wir werden daher von dieser Stelle an die Berechnung in 2. Näherung nur für symmetrische Elektrolyte durchführen, also die $(z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x}$ proportionalen Terme weglassen. Die $(z_- - z_+) PAe^{-2x}$ proportionalen Terme werden vorläufig mitgerechnet, da wir bezüglich der Größenordnung von P nicht unterrichtet sind (siehe jedoch S. 355 und 356). Indem man weiter alle Terme, die $(z_- - z_+) PAe^{-2x}$ proportional sind, in einem Term vereinigt, kann (73) noch in etwas mehr gedrungener Form geschrieben werden.

$$(73') \quad \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S = V(x) = - (z_- - z_+) Ac^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\ + (z_- - z_+) BAe^{-x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} \right) + (z_- - z_+) PAe^{-2x} \left(\frac{4}{x^5} + \frac{8}{x^4} + \frac{8}{x^3} + \frac{4}{x^2} \right) - \\ - (z_+ + z_-) CAe^{-x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) - \\ - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{5}{x^3} + \frac{3}{x^2} \right) + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{7}{2x^5} + \frac{11}{3x^4} + \frac{7}{12x^3} - \right. \\ \left. - \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{6x} - \frac{1}{12x} + \left(\frac{1}{12x^3} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} -$$

⁵⁶) S ist ja proportional der Extraladungsdichte in der Doppelschicht und daher als direkte Ursache der Relaxation anzusehen.

$$-Ge^{-x} \left(\frac{2}{x^2} + \frac{2}{x} \right) + He^{-x} \left(\frac{4}{x^3} + \frac{4}{x^4} \right) + \\ + Je^{-2x} \left\{ \frac{4}{x^3} + \frac{8}{x^4} + \frac{4}{x^5} + B \left(\frac{4}{15x^3} + \frac{1}{30x^4} + \frac{1}{15x^5} + \frac{19}{60x^2} \dots - \frac{1}{60} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{20} - \frac{x}{20} \right) e^x E(x) \right\},$$

worin

$$(74) \quad G = \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{UA}{2}, \quad H = \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{FA}{4} \quad \text{und} \\ J = - \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{3DKT_1 A^2}{6\pi\eta \cdot 4}.$$

Die Lösung für S ist dann gegeben durch²⁷⁾

$$S = P \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} - Q \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^x + \\ + \frac{1}{2} \int_0^x V(\xi) \cdot \xi^2 \left\{ \left(\frac{1}{\xi^2} - \frac{1}{\xi} \right) e^{\xi} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} - \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\xi} \right) e^{-\xi} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^x \right\} d\xi,$$

was nach Durchführung der Integration und Berücksichtigung der Tatsache, daß $Q = 0$ [vgl. die Anmerkung bei Gleichung (68)], ergibt:

$$(75) \quad S = P \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{3}{4x^2} + \frac{3}{4x} + \frac{1}{2} \right) + \\ + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3} + (z_- - z_+) P A e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} - \\ - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) - \\ - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} - \right. \\ \left. - \frac{3}{8} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{3}{8} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{7}{20x^4} - \frac{2}{15x^3} - \frac{41}{120x^2} - \right. \\ \left. - \frac{1}{16x} + \frac{1}{48} - \left(\frac{3}{32x^2} + \frac{3}{32x} + \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x E(x) - \right. \\ \left. - \frac{11}{40} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{27}{160} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\ + Ge^{-x} + He^{-x} \cdot \frac{1}{x^3} + Je^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} + \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\ \left. - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} +$$

$$+ B J e^{-2x} \left\{ \frac{1}{15x^3} - \frac{143}{180x^2} - \frac{121}{720x} + \frac{1}{240} + \frac{x}{360} - \right. \\ \left. - \left(\frac{25}{96x^2} + \frac{25}{96x} + \frac{1}{6} - \frac{x}{144} - \frac{x^2}{360} \right) e^x E(x) - \right. \\ \left. - \frac{5}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{27}{32} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\}.$$

G. I in 2. Näherung.

Dieser Wert von S wird nun in (64d) eingesetzt und liefert eine Differentialgleichung für I, deren Lösung wieder nach Formel 66 gefunden wird.

$$(76) \quad I = x + \frac{B}{x^2} + P \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{7}{4x^2} + \frac{7}{4x} + \frac{1}{2} \right) + \\ + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left(\frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{x e^x}{12} E(x) \right) - \\ - (z_- - z_+) P A e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} - \\ - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left(\frac{1}{3x^3} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{x e^x}{12} E(x) \right) - \\ - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ + \frac{23}{72x^2} + \frac{1}{720x} - \frac{47}{720} + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{96x^2} + \frac{1}{96x} - \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x E(x) - \frac{4}{45} x e^{2x} E(2x) + \right. \\ \left. + \frac{11}{40} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{27}{160} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4x^2} + \frac{3}{8} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\ \left. - \frac{3}{8} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\ + Ge^{-x} \left(\frac{2}{x^2} + \frac{2}{x} + 1 \right) + \\ + He^{-x} \left(\frac{1}{3x^2} - \frac{1}{6x} + \frac{1}{6} + \frac{x e^x}{6} E(x) \right) + \\ + Je^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^2} + \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} - \\ - B J e^{-2x} \left\{ \frac{83}{90x^2} + \frac{137}{720x} - \frac{143}{720} - \frac{x}{360} + \left(\frac{41}{96x^2} + \frac{41}{96x} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{12} - \frac{17x}{720} - \frac{x^2}{360} \right) e^x E(x) - \frac{16x e^{2x}}{45} E(2x) + \right. \\ \left. + \frac{5}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{27}{32} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\}.$$

H. Σ_+ und Σ_- in 2. Näherung.

Die nun erhaltenen Beziehungen fur Σ_{\pm} (71), S (75), I (76) und $u_i/X \cos \theta$ (72) werden in (64a und b) eingesetzt, was fur Σ_+ und Σ_- die folgenden Differentialgleichungen ergibt. (Terme, die proportional $(z_- - z_+) A^2 e^{-2x}$ sind, werden vernachlassigt.)

$$\begin{aligned}
 \text{kT} \downarrow \sigma \quad (77) \quad & \frac{d^2 \Sigma_{\pm}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d \Sigma_{\pm}}{dx} - \frac{2 \Sigma_{\pm}}{x^2} \pm \\
 \sigma \Psi \downarrow & \pm z_{\pm} C A e^{-x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} P A e^{-2x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) \pm \\
 & \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) \mp \\
 & \mp \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} B A^2 e^{-2x} \left(\frac{3}{2x^6} + \frac{5}{3x^5} + \frac{7}{12x^4} - \frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - 1 \right) e^x E(x) \right) \mp \\
 \downarrow & \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} P e^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \mp \\
 & \mp \frac{z_{\pm} (z_- - z_+)}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left(\frac{3}{4x^2} + \frac{3}{4x} + \frac{1}{2} \right) \mp \frac{z_{\pm} (z_- - z_+)}{z_+ + z_-} B A e^{-x} \frac{1}{2x^3} \mp \\
 & \mp \frac{z_{\pm} (z_- - z_+)}{z_+ + z_-} P A e^{-2x} \left(\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right) \pm z_{\pm} C A e^{-x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \pm \\
 & \pm \frac{z_{\pm} (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2)}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{8} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
 & \mp \frac{z_{\pm} (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2)}{z_+ + z_-} B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{7}{20x^4} - \frac{2}{15x^3} - \frac{41}{120x^2} - \frac{1}{16x} + \frac{1}{48} - \right. \\
 & \quad \left. - \left(\frac{3}{32x^2} + \frac{3}{32x} + \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x E(x) - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{11}{40} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{27}{160} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
 & \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} G e^{-x} \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} H e^{-x} \frac{1}{x^3} \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} J e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} B J e^{-2x} \left\{ \frac{1}{15x^3} - \frac{143}{180x^2} - \frac{121}{720x} + \frac{1}{240} + \frac{x}{360} - \right. \\
 & \quad \left. - \left(\frac{25}{96x^2} + \frac{25}{96x} + \frac{1}{6} - \frac{x}{144} - \frac{x^2}{360} \right) e^x E(x) - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{5}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{27}{32} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
 & \quad + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} P A e^{-2x} \left(\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
 & \quad - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} B A e^{-x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} \right) + \\
 & \quad + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} P A e^{-2x} \left(\frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{3}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) \pm \\
 & \quad \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) \mp \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} B A^2 e^{-2x} \left(\frac{2}{x^6} + \frac{2}{x^5} \right) \pm \\
 & \quad \pm \frac{z_{\pm} \theta_{\pm}}{(z_+ + z_-) \epsilon} U A e^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \pm \frac{z_{\pm} \theta_{\pm}}{(z_+ + z_-) \epsilon} F A e^{-x} \left(\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) \pm \\
 & \quad \pm \frac{z_{\pm} \theta_{\pm}}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{3 D k T}{6 \pi \eta \epsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} + \right. \\
 & \quad \left. + B \left(\frac{1}{15x^5} + \frac{1}{120x^4} + \frac{1}{60x^3} + \frac{19}{240x^2} \dots - \frac{1}{240} + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \frac{1}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{20} - \frac{x}{20} \right) e^x E(x) \right\} = 0.
 \end{aligned}$$

$\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x}$
↓
u v
↓

Um bei diesen langen und unubersichtlichen Formeln den Zusammenhang mit der Wirklichkeit nicht ganz zu verlieren, ist am Rande jeweils angegeben, welchen Termen aus Gleichung (10') auf S. 335 bestimmte Terme in (77) und einzelnen der folgenden Formeln entsprechen.

Die Losungen der Gleichungen 77 lauten [wobei die Bemerkung hinter (71) bereits berucksichtigt ist, daß $C_1 = 0$]

$$\begin{aligned}
 \text{kT} \downarrow \sigma \quad (78) \quad & \Sigma_{\pm} = \frac{C}{x^2} \mp \\
 \sigma \Psi \downarrow & \mp z_{\pm} C A e^{-x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{x e^x}{12} E(x) \right) - \\
 \sigma \Psi \downarrow & \quad - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} P A e^{-2x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \mp \\
 & \mp \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{20x^4} - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{30x^3} - \frac{4}{45x^2} + \frac{1}{180x} - \frac{8}{45} - \frac{16 x e^{2x}}{45} E(2x) - \frac{1}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} + 1 \right) e^x E(x) \right\} \pm
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \text{Pe}^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_- - z_+)}{z_+ + z_-} \text{Ae}^{-x} \left(\frac{7}{4x^2} + \frac{7}{4x} + \frac{1}{2} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_- - z_+)}{z_+ + z_-} \text{BAe}^{-x} \left(\frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{\lambda e^x}{12} \text{E}(x) \right) \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_- - z_+)}{z_+ + z_-} \text{PAe}^{-2x} \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x \text{E}(x) - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} \text{E}(3x) \right\} \mp \\
& \mp \text{CAe}^{-x} \left(\frac{1}{3x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{x e^x}{12} \text{E}(x) \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2)}{z_+ + z_-} \text{A}^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{3}{8} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x \text{E}(x) - \frac{3}{8} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} \text{E}(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2)}{z_+ + z_-} \text{BA}^2 e^{-2x} \left\{ \frac{23}{72x^2} + \frac{1}{720x} - \frac{47}{720} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{4x e^{2x}}{45} \text{E}(2x) + \left(\frac{1}{96x^2} + \frac{1}{96x} - \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x \text{E}(x) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{11}{40} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x \text{E}(x) - \frac{27}{160} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} \text{E}(3x) \right\} \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \text{Ge}^{-x} \left(\frac{2}{x^2} + \frac{2}{x} + 1 \right) \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \text{He}^{-x} \left(\frac{1}{3x^2} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{6x} + \frac{1}{6} + \frac{x e^x}{6} \text{E}(x) \right) \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \text{Je}^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x \text{E}(x) - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} \text{E}(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \text{Bje}^{-2x} \left\{ \frac{83}{90x^2} + \frac{137}{720x} - \frac{143}{720} - \frac{x}{360} + \right. \\
& \quad \left. + \left(\frac{41}{96x^2} + \frac{41}{96x} + \frac{1}{12} - \frac{17x}{720} - \frac{x^2}{360} \right) e^x \text{E}(x) - \frac{16x e^{2x}}{45} \text{E}(2x) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{5}{12} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x \text{E}(x) - \frac{27}{32} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} \text{E}(3x) \right\} - \\
& - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} \text{PAe}^{-2x} \frac{1}{4x^2} + \\
& + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} \text{Ae}^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} \text{BAe}^{-x} \left(\frac{1}{2x^2} - \frac{1}{6x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{\lambda e^x}{12} \text{E}(x) \right) - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} \text{PAe}^{-2x} \left(\frac{1}{2x^2} + \frac{1}{4x^2} \right) \mp
\end{aligned}$$

 $\frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Psi}{\partial r}$
 ∇

$$\begin{aligned}
& \mp \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} \text{A}^2 e^{-2x} \frac{1}{4x^2} \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} \text{BA}^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{5x^4} - \frac{1}{10x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{15x^2} - \frac{1}{15x} + \frac{2}{15} + \frac{4x e^{2x}}{15} \text{E}(2x) \right) \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm} e_{\pm}}{(z_+ + z_-)^2} \text{UAe}^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm} e_{\pm}}{(z_+ + z_-)^2} \text{FAe}^{-x} \left(\frac{1}{4x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{24} - \frac{x e^x}{24} \text{E}(x) \right) \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm} e_{\pm}}{(z_+ + z_-)^2} \frac{3DkT}{6\pi\eta\epsilon} \text{A}^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4x^3} + \text{B} \left(\frac{1}{60x^3} + \frac{23}{720x^2} + \frac{1}{180x} - \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{7}{144} - \frac{4x e^{2x}}{45} \text{E}(2x) + \left(\frac{1}{24x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{48} - \frac{x}{240} \right) e^x \text{E}(x) \right\} .
\end{aligned}$$

 uv
 \downarrow

Hiermit ist dann die Ionenverteilung (Σ_+ und Σ_-), die Ladungsdichte (S) und der Feldverlauf (I) rund um das Teilchen in Bewegung bekannt bis auf die noch genauer zu bestimmenden Werte der Integrationskonstante P aus (75) bzw. (68), B aus (76) bzw. (66') und C aus (78) bzw. (71). Diese müssen aus den Randbedingungen an der Grenze Kugel/Flüssigkeit bestimmt werden. [Die Randbedingungen im Unendlichen sind bereits verwendet zur Feststellung der Werte der Konstanten Q aus (68), B_1 aus (66) und C_1 aus (71).]

I. Die mathematische Berücksichtigung der Randbedingungen.

Aus den Randbedingungen 4, 5 und 6 von S. 299 kann das Feld innerhalb der Kugel und eine Beziehung zwischen den Konstanten P, B und C bestimmt werden.

Wenn das Potential innerhalb der Kugel (Φ_+ + Ψ_+) und die Ladungsdichte auf der Kugeloberfläche $\alpha = n\epsilon/4\pi a^2$ genannt wird, können diese Randbedingungen bequem in Formeln gefaßt werden.

$$\text{Bedingung 4: } (\Phi + \Psi)_{r=a} = (\Phi_+ + \Psi_+)_{r=a}$$

$$\text{Bedingung 5: } D \left(\frac{\partial}{\partial r} (\Phi + \Psi) \right)_{r=a} = D_1 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\Phi_+ + \Psi_+) \right)_{r=a} + 4\pi\alpha.$$

Da im Ruhezustand $D \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)_{r=a} = D_1 \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial r} \right)_{r=a} + 4\pi\alpha$ und $\Psi_+ = \Psi_a = \zeta$ [vgl. auch (47)], können Bedingung 4 und 5 reduziert werden zu

$$(79) \quad \Phi_{r=a} = (\Phi_+)_{r=a} \quad \text{und} \quad D \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_{r=a} = D_1 \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right)_{r=a}.$$

Innerhalb der Kugel ist die Ladungsdichte überall gleich Null, also

$$\Delta\Phi_1 = 0.$$

Das Potential innerhalb der Kugel ist also gegeben durch

$$(80) \quad \Phi_1 = -X \left(Lr + \frac{M}{r^2} \right) \cos \vartheta.$$

Der Koeffizient M muß Null sein, da sonst das Potential im Kugelmittelpunkt unendlich groß würde (Randbedingung 6, S. 299), daher

$$(81) \quad \Phi_1 = -XLr \cos \vartheta.$$

Aus (81), (79) und (17) folgt dann sofort

$$(82) \quad \begin{aligned} La = R_a \quad \text{und} \quad D \left(\frac{dR}{dr} \right)_{r=a} &= D_1 L \quad \text{oder} \\ D \left(\frac{dR}{dr} \right)_{r=a} &= D_1 \frac{R_a}{a}. \end{aligned}$$

Nach Einführung der neuen Variablen $x = zr$ und $I = zR$ ergibt sich aus (82)

$$(82') \quad D \left(\frac{dI}{dx} \right)_{x=ra} = D_1 \left(\frac{I}{x} \right)_{x=ra}.$$

Indem wir in (82') den Wert von I aus (76) einsetzen, finden wir eine Beziehung, welche die drei Konstanten P, B und C erfüllen müssen.

Die beiden anderen Grenzbedingungen (7 und 8 auf S. 299) sagen etwas über den Transport von Ladungsträgern (Ionen) zur Grenzfläche aus. Wir wollen uns hierbei vorläufig auf eine isolierende Kugel beschränken, während im V. Kapitel auf die Berechnung der E. G. einer leitenden Kugel eingegangen ist. Bei einer isolierenden Kugel muß im stationären Zustand der Transport von Anionen und Kationen über die Grenze Kugel/Flüssigkeit Null sein. Nach Formel (5) wird der Ionen-transport von den Vektoren t_+ und t_- bestimmt. An der Grenze von Kugel und Flüssigkeit müssen daher die r -Komponenten dieser Vektoren verschwinden.

$$r\text{-Komp. von} \left(-\frac{n_+ z_+ e}{e_+} \text{grad} (\Phi + \Psi) - \frac{kT}{e_+} \text{grad} n_+ + n_+ u \right) = 0 \quad \text{und}$$

$$r\text{-Komp. von} \left(+\frac{n_- z_- e}{e_-} \text{grad} (\Phi + \Psi) - \frac{kT}{e_-} \text{grad} n_- + n_- u \right) = 0.$$

Indem man die Beziehungen anwendet

$$(7) \quad n_{\pm} = \nu_{\pm} + \sigma_{\pm}$$

$$(9) \quad \nu_{\pm} = \nu_{\pm 0} e^{\mp \frac{z_{\pm} e \psi}{kT}}$$

und die Tatsache berücksichtigt, daß u am Kugelrande Null wird und daß Terme, die $\sigma \text{ grad} \Phi$ proportional sind, vernachlässigt werden dürfen, können die Randbedingungen folgendermaßen angeschrieben werden:

$$(83) \quad \left\{ \mp \frac{\nu_{\pm} z_{\pm} e}{e_{\pm}} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} e}{e_{\pm}} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{kT}{e_{\pm}} \frac{\partial \sigma_{\pm}}{\partial r} \right\}_{r=a} = 0.$$

Durch Einführung der neuen Variablen x (55), y (56), I (63) und Σ_{\pm} (63) können diese Beziehungen umgeformt werden in

$$(84) \quad \left\{ e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dI}{dx} - (z_+ + z_-) \Sigma_{\pm} \frac{dy}{dx} \mp \frac{z_+ + z_-}{z_{\pm}} \frac{d\Sigma_{\pm}}{dx} \right\}_{x=ra} = 0,$$

was nach Entwickeln der e -Potenzen liefert:

$$(84') \quad \left\{ \left(1 \mp z_{\pm} \frac{Ae^{-x}}{x} + \frac{z_{\pm}^2}{2} \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \right) \frac{dI}{dx} + (z_+ + z_-) \Sigma_{\pm} A e^{-x} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \mp \frac{z_+ + z_-}{z_{\pm}} \frac{d\Sigma_{\pm}}{dx} \right\}_{x=ra} = 0.$$

In diese Beziehungen werden nun die Werte von I aus (76) und Σ_+ und Σ_- aus (78) eingesetzt, wobei alle Terme, die den dritten oder höheren Potenzen von $A \frac{e^{-x}}{x}$ proportional sind, wieder vernachlässigt werden⁵⁷⁾.

Beim Ausarbeiten fallen viele aus dem Term $\frac{dI}{dx}$ hervorgegangene Terme gegenüber denen weg, die aus dem Term $-\frac{z_+ + z_-}{z_{\pm}} \frac{d\Sigma_{\pm}}{dx}$ (58) entstehen, was die Formulierung der Grenzbedingungen merklich verkürzt. Entsprechend der auf S. 341 eingeführten Näherung sind wieder die zu $(z_+ - z_-) A^2 e^{-2x}$ proportionalen Terme weggelassen. Aus (84') sind so die folgenden Beziehungen abgeleitet, worin für x der Wert ra eingesetzt werden muß.

⁵⁷⁾ Hierbei ist berücksichtigt, daß die Konstanten C, U, G, F und H selbst auch von der Ordnung $A \frac{e^{-x}}{x}$ sind.

⁵⁸⁾ Es erhellt ja aus (64), daß I einen Term $x \int dx/x^4 \int x^3 S dx$ und Σ_{\pm} einen Term $\pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} x \int dx/x^4 \int x^3 S dx$ enthält, welche beiden Terme einander in (84') gerade aufheben.

$$\begin{aligned}
 (85) \quad 0 &= 1 - \frac{2B}{x^3} \mp z_{\pm} A e^{-x} \left(\frac{1}{x} - \frac{2B}{x^4} \right) + \frac{z_{\pm}^2}{2} A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{2B}{x^3} \right) \pm \\
 kT \rho &\quad \pm z_{\pm} P A e^{-2x} \left(\frac{2}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) \\
 r \Delta \psi &\quad + (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left(\frac{1}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) \pm z_{\pm} P A e^{-2x} \left(\frac{1}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + \\
 \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} &\quad + z_{\pm}^2 A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
 &\quad - z_{\pm}^2 B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^5} + \frac{1}{3x^4} - \frac{1}{12x^3} \dots \right. \\
 kT \rho &\quad \left. - \frac{1}{12x} - \left(\frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} \pm \frac{z_+ + z_-}{z_{\pm}} \frac{2C}{x^3} - \\
 &\quad - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{5}{6x^3} + \frac{1}{12x^2} - \frac{1}{12x} - \frac{e^x}{12} E(x) \right) \mp \\
 &\quad \mp z_{\pm} P A e^{-2x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
 \sigma \psi &\quad - z_{\pm}^2 A^2 e^{-2x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + \\
 &\quad + z_{\pm}^2 B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{5x^5} + \frac{1}{5x^4} - \frac{29}{180x^3} - \frac{4}{45x^2} + \frac{17}{180x} + \frac{16e^{2x}}{45} E(2x) - \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} \mp \\
 \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} &\quad \mp z_{\pm} P A e^{-2x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \pm z_{\pm} A e^{-x} \left(\frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \mp \\
 &\quad \mp z_{\pm} B A e^{-x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) \mp \\
 &\quad \mp z_{\pm} P A e^{-2x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{3}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) - z_{\pm}^2 A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) + \\
 &\quad + z_{\pm}^2 B A^2 e^{-2x} \left(\frac{4}{5x^5} + \frac{1}{10x^4} - \frac{1}{15x^3} + \frac{1}{15x^2} - \frac{2}{15x} - \frac{4e^{2x}}{15} E(2x) \right) - \\
 u &\quad - \frac{e_{\pm}}{\epsilon} U A e^{-x} \left(\frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\
 &\quad + \frac{e_{\pm}}{\epsilon} F A e^{-x} \left(\frac{3}{4x^4} + \frac{1}{12x^3} - \frac{1}{24x^2} + \frac{1}{24x} + \frac{e^x}{24} E(x) \right) - \\
 &\quad - \frac{e_{\pm}}{\epsilon} \frac{3DkT}{6\pi\eta\epsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{4x^4} + \frac{1}{2x^3} + B \left(\frac{1}{20x^4} + \frac{1}{18x^3} + \frac{1}{36x^2} + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{23}{720x} - \frac{1}{240} + \frac{4e^{2x}}{45} E(2x) + \left(\frac{1}{12x^3} + \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{60} - \frac{x}{240} \right) e^x E(x) \right\}.
 \end{aligned}$$

Es ergibt sich, daß auch alle zu PAe^{-2x} proportionalen Terme einander aufheben, so daß die beiden Konstanten B und C aus den beiden Beziehungen (85) bestimmt werden können. Mit Hilfe der dritten Randbedingung (82) kann dann auch P errechnet werden.

Zwecks Erlangung einer übersichtlicheren Formulierung für B und C subtrahieren wir die beiden Gleichungen (85) voneinander und finden so

$$\begin{aligned}
 (86) \quad 0 &= -(z_+ + z_-) \frac{Ae^{-x}}{x} + (z_+ + z_-) B A e^{-x} \frac{2}{x^4} + \frac{(z_+ + z_-)^2}{z_+ z_-} \frac{2C}{x^3} + \\
 &\quad + (z_+ + z_-) \frac{Ae^{-x}}{x} \left(\frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \\
 &\quad - (z_+ + z_-) B A e^{-x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) + \\
 &\quad + (\text{Terme der Ordnung } e^{-2x}/x^2).
 \end{aligned}$$

Es ist nicht nötig, die Terme der Ordnung e^{-2x}/x^2 weiter auszuwickeln, da C in der endgültigen Elektrophoreseformel nur in 1. Näherung bekannt zu sein braucht. Aus (86) folgt nach Substitution von $x = xa$

$$\begin{aligned}
 (87) \quad C &= - \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{Ae^{-xa}}{xa} \left\{ xa + x^2 a^2 + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2B}{x^2 a^3} \left(\frac{x^3 a^3}{8} - \frac{x^4 a^4}{24} + \frac{x^5 a^5}{48} - \frac{x^6 a^6}{48} - \frac{x^7 a^7 e^{xa}}{48} E(xa) \right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Obwohl diese Form für jeden Wert von xa gültig ist, ist sie zur Ausrechnung nicht geeignet, wenn xa viel größer als 5 ist. Um auch für große Werte von xa die Form

$$\frac{x^3 a^3}{8} - \frac{x^4 a^4}{24} + \frac{x^5 a^5}{48} - \frac{x^6 a^6}{48} - \frac{x^7 a^7 e^{xa}}{48} E(xa)$$

mit ausreichender Genauigkeit berechnen zu können, wird die auf S. 333 genannte Reihenentwicklung für $E(x)$ zur Anwendung gebracht. Mit Hilfe dieser Reihenentwicklung wird dann für C die Formel (87') gefunden, die für große Werte von xa gültig ist.

$$(87') \quad C = - \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{Ae^{-xa}}{xa} \left\{ x^2 a^2 + xa + \frac{2B}{x^2 a^3} \left(\frac{x^2 a^2}{2} - \frac{5xa}{2} + 15 - \frac{105}{xa} + \dots \right) \right\}.$$

Da hingegen wohl von B die Beiträge der Ordnung e^{-2x}/x^2 bekannt sein müssen, werden die Gleichungen (85) mit $\frac{z_+}{z_+ + z_-}$ (Kationen) bzw. $\frac{z_-}{z_+ + z_-}$ (Anionen) multipliziert und addiert, wodurch der Term $\pm \frac{z_+ \pm z_-}{z_{\pm}} \frac{2C}{x^3}$, der eine Unsicherheit der Ordnung e^{-2x}/x^2 enthält, wegfällt. So entsteht die Beziehung

$$\begin{aligned}
 (88) \quad 0 = & 1 - \frac{2B}{x^3} + (z_- - z_+) Ae^{-x} \left(\frac{1}{x} - \frac{2B}{x^4} \right) + \\
 & + \frac{z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2}{2} A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{2B}{x^5} \right) + \\
 & + (z_+ + z_-) CAe^{-x} \left(\frac{1}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
 & - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^5} + \frac{1}{3x^4} - \frac{1}{12x^3} \dots - \right. \\
 & \left. - \frac{1}{12x} - \left(\frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} - (z_+ + z_-) CAe^{-x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{5}{6x^3} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{12x^2} - \frac{1}{12x} - \frac{e^x}{12} E(x) \right) - \\
 & - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{5x^5} + \frac{1}{5x^4} - \frac{29}{180x^3} - \frac{4}{45x^2} + \right. \\
 & \left. + \frac{17}{180x} + \frac{16e^{2x}}{45} E(2x) - \left(\frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} - \\
 & - (z_- - z_+) Ae^{-x} \left(\frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\
 & + (z_- - z_+) BAe^{-x} \left(\frac{3}{2x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) - \\
 & - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left(\frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left(\frac{4}{5x^5} + \frac{1}{10x^4} - \frac{1}{15x^3} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{15x^2} - \frac{2}{15x} - \frac{4e^{2x}}{15} E(2x) \right) - \\
 & - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} UAe^{-x} \left(\frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\
 & + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} FAe^{-x} \left(\frac{3}{4x^4} + \frac{1}{12x^3} - \frac{1}{24x^2} + \frac{1}{24x} + \frac{e^x}{24} E(x) \right) - \\
 & - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{3DkT}{6\pi\eta\epsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{4x^4} + \frac{1}{2x^3} + B \left(\frac{1}{20x^4} + \frac{1}{18x^3} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{1}{36x^2} + \frac{23}{720x} - \frac{1}{240} + \frac{4e^{2x}}{45} E(2x) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left(\frac{1}{12x^3} + \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{60} - \frac{x}{240} \right) e^x E(x) \right\}.
 \end{aligned}$$

Indem wir nun für x xa , für C den Wert aus (87') und für U und F die Werte aus (72') einsetzen und die gleichartigen Terme zusammenfassen,

können wir die folgende Beziehung anschreiben, aus der B zu errechnen ist:

$$\begin{aligned}
 (89)^{59)} \quad \frac{2B}{x^3 a^3} \left\{ 1 + (z_- - z_+) y_a \left(\frac{1}{4} - \frac{xa}{12} + \frac{x^2 a^2}{24} - \frac{x^3 a^3}{24} - \frac{x^4 a^4 e^{xa}}{24} E(xa) \right) + \right. \\
 + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left(\frac{1}{20} + \frac{xa}{60} + \frac{13x^2 a^2}{180} + \frac{x^3 a^3}{90} - \frac{x^4 a^4}{45} - \right. \\
 \left. - \frac{2x^5 a^5 e^{2xa}}{45} E(2xa) + \left(\frac{x^2 a^2}{12} + \frac{x^3 a^3}{12} \right) e^{xa} E(xa) \right) - \\
 - z_+ z_- y_a^2 \left(\frac{1}{2x^3 a^3} - \frac{1}{6x^2 a^2} + \frac{1}{12xa} - \frac{1}{12} - \frac{xac^{xa}}{12} E(xa) \right) \times \\
 \times \left(\frac{x^3 a^3}{8} - \frac{x^4 a^4}{24} + \frac{x^5 a^5}{48} - \frac{x^6 a^6}{48} - \frac{x^7 a^7 e^{xa}}{48} E(xa) \right) + \\
 + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left(\frac{2}{x^2 a^2} + \frac{2}{xa} + 1 \right) \left(\frac{x^2 a^2}{16} - \frac{5x^3 a^3}{48} - \right. \\
 \left. - \frac{x^4 a^4}{96} + \frac{x^5 a^5}{96} - \left(\frac{x^4 a^4}{8} - \frac{x^6 a^6}{96} \right) e^{xa} E(xa) \right) - \\
 - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left(\frac{3}{4x^3 a^3} + \frac{1}{12x^2 a^2} - \frac{1}{24xa} + \frac{1}{24} + \right. \\
 \left. + \frac{xac^{xa}}{24} E(xa) \right) \left(\frac{x^4 a^4}{10} - \frac{x^5 a^5}{40} + \frac{x^6 a^6}{120} - \frac{x^7 a^7}{240} + \frac{x^6 a^6}{240} + \frac{x^3 a^3 e^{xa}}{240} E(xa) \right) + \\
 + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left(\frac{3xa}{40} + \frac{x^2 a^2}{12} + \frac{x^3 a^3}{24} + \frac{23x^4 a^4}{480} - \frac{x^5 a^5}{160} + \right. \\
 \left. + \frac{2x^5 a^5 e^{2xa}}{15} E(2xa) + \left(\frac{x^2 a^2}{8} + \frac{x^3 a^3}{8} + \frac{x^4 a^4}{16} - \frac{x^5 a^5}{40} - \frac{x^6 a^6}{160} \right) e^{xa} E(xa) \right) \Big\} = \\
 = 1 - \\
 - (z_- - z_+) y \left(\frac{2}{x^2 a^2} + \frac{2}{xa} \right) - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left(\frac{1}{2x^2 a^2} + \frac{1}{2xa} \right) + \frac{\partial v}{\partial r} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r} \cdot \sigma_{\Psi} \\
 + z_+ z_- y_a^2 \left(\frac{2}{2x^3 a^3} - \frac{1}{6x^2 a^2} + \frac{1}{12xa} - \frac{1}{12} - \frac{xac^{xa}}{12} E(xa) \right) (xa + x^2 a^2) - \text{verschiedene} \\
 - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left(\frac{2}{x^2 a^2} + \frac{2}{xa} + 1 \right) + \\
 + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left(\frac{3}{4x^3 a^3} + \frac{1}{12x^2 a^2} - \frac{1}{24xa} + \frac{1}{24} + \right. \\
 \left. + \frac{xac^{xa}}{24} E(xa) \right) (3xa + 3x^2 a^2 + x^3 a^3) - \\
 - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left(\frac{9}{4x^2 a^2} + \frac{3}{2xa} \right).
 \end{aligned}$$

Auch hier ist es wieder wünschenswert, die Reihenentwicklung für $E(x)$

⁵⁹⁾ $y_a = \frac{Ae^{-xa}}{xa}$. Die höheren Terme aus (61) dürfen hier vernachlässigt werden.

anzuwenden, um B bei großen κa ausrechnen zu können. Hierfür ergibt sich dann:

$$\begin{aligned}
 (89') \quad \frac{2B}{\nu^3 a^3} & \left\{ 1 + (z_- - z_+) y_a \left(\frac{1}{\kappa a} - \frac{5}{x^2 a^2} + \frac{30}{x^3 a^3} - \frac{210}{x^4 a^4} \dots \right) + \right. \\
 & + (z_-^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left(\frac{1}{4 \kappa a} - \frac{5}{4 x^2 a^2} + \frac{57}{8 x^3 a^3} - \frac{93}{2 x^4 a^4} \dots \right) - \\
 & - z_+ z_- y_a^2 \left(\frac{2}{x^4 a^4} - \frac{10}{x^5 a^5} + \frac{60}{x^6 a^6} - \frac{420}{x^7 a^7} \dots \right) \times \\
 & \quad \times \left(\frac{x^2 a^2}{2} - \frac{5 \kappa a}{2} + 15 - \frac{105}{\kappa a} \dots \right) + \\
 & + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left(1 + \frac{2}{\kappa a} + \frac{2}{x^2 a^2} \right) \times \\
 & \quad \times \left(\frac{1}{2} - \frac{9}{2 \kappa a} + \frac{75}{2 x^2 a^2} - \frac{330}{x^3 a^3} \dots \right) - \\
 & - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left(\frac{1}{x^3 a^3} - \frac{1}{x^4 a^4} + \frac{5}{x^5 a^5} - \frac{30}{x^6 a^6} \dots \right) \times \\
 & \quad \times \left(\frac{x^3 a^3}{2} - 3 x^2 a^2 + 21 \kappa a - 168 \dots \right) + \\
 & + \left. \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left(\frac{3}{4 \kappa a} - \frac{9}{x^2 a^2} + \frac{765}{8 x^3 a^3} - \frac{2091}{2 x^4 a^4} \dots \right) \right\} = \\
 & = 1 - \\
 & - (z_- - z_+) y_a \left(\frac{2}{\kappa a} + \frac{2}{x^2 a^2} \right) - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left(\frac{1}{2 \kappa a} + \frac{1}{2 x^2 a^2} \right) + \\
 & + z_+ z_- y_a^2 \left(\frac{2}{x^4 a^4} - \frac{10}{x^5 a^5} + \frac{60}{x^6 a^6} - \frac{420}{x^7 a^7} \dots \right) (x^2 a^2 + \kappa a) - \\
 & - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left(1 + \frac{2}{\kappa a} + \frac{2}{x^2 a^2} \right) + \\
 & + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left(\frac{1}{x^3 a^3} - \frac{1}{x^4 a^4} + \frac{5}{x^5 a^5} - \frac{30}{x^6 a^6} \dots \right) \times \\
 & \quad \times (\kappa^3 a^3 + 3 \kappa^2 a^2 + 3 \kappa a) - \\
 & - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left(\frac{3}{2 \kappa a} + \frac{9}{4 x^2 a^2} \right).
 \end{aligned}$$

Aus (89) und (89') erhellt, daß für sehr kleine y_a (also für sehr kleine ζ) $2B/\nu^3 a^3$ ungefähr 1 ist (entsprechend dem Wert bei Henry⁶) und daß bei größeren y_a Korrekturterme proportional y_a und y_a^2 hinzutreten.

Es lohnt ferner die Mühe und kann zur Verdeutlichung beitragen, aus der Formel für B, die, wie wir gesehen haben (S. 327), unmittelbar mit dem Moment in der Doppelschicht und der dielektrischen Konstante des Sols zusammenhängt, die Terme herauszuheben, die für

$\kappa a \rightarrow 0$ und $\kappa a \rightarrow \infty$ den bedeutendsten Beitrag liefern. Wir finden (90a) für $\kappa a \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
 \frac{2B}{\nu^3 a^3} & = 1 - (z_- - z_+) y_a \frac{2}{x^2 a^2} - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left(\frac{1}{2 x^2 a^2} + \frac{1}{2 \kappa a} \right) + \\
 & + z_+ z_- y_a^2 \left(\frac{1}{2 x^2 a^2} + \frac{1}{3 \kappa a} \right) - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \frac{2}{x^2 a^2};
 \end{aligned}$$

(90b) für $\kappa a \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned}
 \frac{2B}{\nu^3 a^3} & = 1 - (z_- - z_+) y_a \frac{3}{\kappa a} - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{3}{4 \kappa a} + \\
 & + z_+ z_- y_a^2 \frac{3}{x^2 a^2} - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \frac{9}{4 \kappa a}.
 \end{aligned}$$

Der Faktor $\frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{D \kappa T}{6 \pi \eta \varepsilon}$ hat ungefähr einen Wert zwischen 0,1 und 0,5. Es ergibt sich also, daß alle Terme zur Korrektur von B in κa von derselben Ordnung sind und daß es daher tatsächlich nötig gewesen ist, all diese Terme zu berücksichtigen.

Nachdem jetzt die Werte der Konstanten B und C bekannt sind, kann mit Hilfe von (82) auch der Wert von P errechnet werden. Der Vollständigkeit halber wollen wir diese Rechnung durchführen, obwohl die Kenntnis von P zur Ausrechnung der E. G. nicht erforderlich ist. Vgl. S. 356.

Zu diesem Zwecke wird I aus (76) in (82) eingesetzt. Dabei genügt es, nur die Terme 0. und 1. Näherung zu berücksichtigen, also alle Beiträge proportional y_a^2 zu vernachlässigen. So wird gefunden:

$$\begin{aligned}
 D \left\{ 1 - \frac{2B}{x^3} - P e^{-x} \left(\frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{7}{2 x^3} + \frac{7}{2 x^2} + \frac{7}{4 x} + \frac{1}{2} \right) - \right. \\
 \left. - (z_- - z_+) B A e^{-x} \left(\frac{1}{3 x^3} + \frac{1}{12 x^2} - \frac{1}{12 x} - \frac{e^x}{12} E(x) \right) \right\}_{x=\nu a} = \\
 = D_1 \left\{ 1 + \frac{B}{x^3} + P e^{-x} \left(\frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{7}{4 x^3} + \frac{7}{4 x^2} + \frac{1}{2 x} \right) + \right. \\
 \left. + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left(\frac{1}{6 x^3} - \frac{1}{12 x^2} + \frac{1}{12 x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) \right\}_{x=\nu a}.
 \end{aligned}$$

Für $2B/\nu^3 a^3$ wird nach (89) in 1. Näherung eingesetzt:

$$\frac{2B}{\nu^3 a^3} = 1 - (z_- - z_+) y_a \left(\frac{2}{\nu^2 a^2} + \frac{2}{\nu a} + \frac{1}{4} - \frac{\nu a}{12} + \frac{\nu^2 a^2}{24} - \frac{\nu^3 a^3}{24} - \frac{x^4 a^4 \nu^4}{24} E(\kappa a) \right).$$

Dann finden wir für P:

$$\begin{aligned}
 (91) \quad \frac{P e^{-\nu a}}{\kappa a} & = - \frac{D (z_- - z_+) y_a \left(\frac{3}{2 x^2 a^2} + \frac{3}{2 \nu a} + \frac{3}{2} + \frac{3 \kappa a}{4} \right)}{D \left(\frac{2}{\nu^2 a^2} + \frac{2}{\nu a} + 1 \right) + D_1 \left(\frac{1}{\nu^2 a^2} + \frac{1}{\nu a} \right)} - \\
 & \frac{D_1 \left\{ \frac{3}{2} + (z_- - z_+) y_a \left(\frac{3}{4 \nu^2 a^2} + \frac{3}{4 \nu a} + \frac{3}{8} + \frac{\kappa a}{8} - \frac{x^2 a^2}{16} + \frac{\nu^2 a^2}{16} + \frac{\nu^4 a^4 \nu^4}{16} E(\nu a) \right) \right\}}{D \left(\frac{2}{\nu^2 a^2} + \frac{2}{\nu a} + 1 \right) + D_1 \left(\frac{1}{\nu^2 a^2} + \frac{1}{\nu a} \right)}.
 \end{aligned}$$

Näherung für große κa :

$$(91) \frac{Pe^{-\kappa a}}{\kappa^2 a^2} = \frac{D(z_- - z_+) y_a \left(\frac{3\gamma a}{4} + \frac{3}{2} + \frac{3}{2\gamma a} + \frac{3}{2\kappa^2 a^2} \right)}{D(\kappa a + 2 + \frac{2}{\gamma a}) + D_1 \left(1 + \frac{1}{\gamma a} \right)} - \frac{D_1 \left\{ \frac{3}{2} + (z_- - z_+) \gamma_a \left(\frac{3}{4} - \frac{3}{4\kappa a} + \frac{3\gamma}{4\kappa^2 a^2} - \frac{45}{\kappa^2 a^3} \dots \right) \right\}}{D(\gamma a + 2 + \frac{2}{\gamma a}) + D_1 \left(1 + \frac{1}{\gamma a} \right)}$$

Da so gut wie immer $D \gg D_1$ ist, ist $Pe^{-\gamma a/\kappa a}$ für kleine bzw. für große κa von der Ordnung γ_a bzw. von der Ordnung $\gamma_a \kappa a$.

B. Die Elektrophoreseformel.

Zum Schluß muß jetzt aus der Gleichung (48b) von S. 310, die wir auch in der Form anschreiben können:

$$(92) \frac{U}{\bar{X}} = \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \int_0^{\kappa a} \left\{ \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} - 2x \int_0^x \left(\frac{1}{x^2} \frac{dI}{dx} - \frac{I}{x^3} \right) \frac{dy}{dx} dx \right\} dx,$$

nach Einsetzen des I aus (76) und y aus (61b) und unter Berücksichtigung der in (87), (89) und (91) gefundenen Werte für die Integrationskonstanten C, B und P die definitive Elektrophoreseformel errechnet werden. Hierbei wird auf alle Terme der 1. und 2. Näherung (proportional γ_a und γ_a^2) Rücksicht genommen, während die Terme der 3. Näherung (proportional γ_a^3) zum Teil mitgerechnet werden, nämlich insoweit sie für einen symmetrischen Elektrolyt nicht Null werden. Also werden Terme vernachlässigt, die proportional $(z_- - z_+) \gamma_a^3$ und $(z_- - z_+)^2 \gamma_a^3$ sind.

Beim Ausarbeiten der Integrationen entstehen zwei $(z_- - z_+) Pe^{-\gamma a} \gamma_a^2$ proportionale Terme, die einander gerade aufheben. Überdies ist jeder dieser beiden Terme an sich bereits proportional $(z_- - z_+) \gamma_a^3$ [vgl. (91)], so daß sie vernachlässigt werden dürften. Es ergibt sich also, daß, wenigstens in der von uns durchgerechneten Näherung, der Wert der Konstante P keinen Einfluß auf die E. G. hat.

(93) bietet das Ergebnis der Berechnung des U. Zwecks deutlicher Herausstellung des Zusammenhanges mit der Elektrophoreseformel von Henry ist hierbei für kTy_a/ϵ der Wert ζ substituiert, während der Zusammenhang zwischen γ_a und A aus (61b) abgeleitet ist.

Am Rande ist angegeben, aus welchen Termen des I die verschiedenen Terme von (93) hervorgegangen sind, und außerdem, wo es sinngemäß war, welchen Teilen von (10') auf S. 335 die Terme von (93) entsprechen.

$$(93) \frac{U}{\bar{X}} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[1 + \frac{2B}{\kappa^2 a^2} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^2 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \left(\frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\gamma a} E(\kappa a) \right\} + \right. \\ + (z_- - z_+) \gamma_a \frac{2B}{\kappa^2 a^2} \left\{ \frac{\kappa a e^{\gamma a}}{4} E(\kappa a) - \frac{\kappa a e^{3\gamma a}}{4} E(3\kappa a) \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^2 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \left(\frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\gamma a} E(\kappa a) \right\} + \\ + (z_- - z_+) \gamma_a \frac{2B}{\kappa^2 a^2} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{60} - \frac{7\kappa^2 a^3}{240} + \frac{193\kappa^4 a^4}{1440} + \frac{17\kappa^5 a^5}{1440} - \frac{83\kappa^6 a^6}{2880} + \right. \\ \left. + \left(\frac{7\kappa^5 a^5}{24} - \frac{83\kappa^7 a^7}{1440} \right) e^{2\gamma a} E(\kappa a) - \right. \\ \left. - \left(\frac{\kappa^3 a^3}{64} - \frac{5\kappa^4 a^4}{192} - \frac{\kappa^5 a^5}{384} + \frac{\kappa^6 a^6}{384} \right) e^{\gamma a} E(\kappa a) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\kappa^2 a^2}{64} - \frac{5\kappa^4 a^4}{192} - \frac{\kappa^5 a^5}{384} + \frac{\kappa^6 a^6}{384} \right) e^{3\gamma a} E(3\kappa a) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\kappa^5 a^5}{32} - \frac{\kappa^7 a^7}{384} \right) e^{2\gamma a} \int_0^{\gamma a} \frac{e^{-x} E(x)}{x} dx - \left(\frac{\kappa^5 a^5}{32} - \frac{\kappa^7 a^7}{384} \right) e^{2\gamma a} \int_0^{\kappa a} \frac{e^{-x} E(3x)}{x} dx \right\} + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \gamma_a^2 \frac{2B}{\kappa^2 a^2} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2 e^{4\gamma a}}{3} E(4\kappa a) - \frac{\kappa^2 a^2 e^{2\gamma a}}{6} E(2\kappa a) \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^2 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \left(\frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\gamma a} E(\kappa a) \right\} + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \gamma_a^2 \frac{2B}{\kappa^2 a^2} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{288} - \frac{\kappa^3 a^3}{160} + \frac{3\kappa^4 a^4}{640} - \right. \\ \left. - \frac{427\kappa^5 a^5}{5760} - \frac{59\kappa^6 a^6}{11520} + \frac{79\kappa^7 a^7}{3840} - \left(\frac{15\kappa^6 a^6}{64} - \frac{79\kappa^8 a^8}{1280} \right) e^{3\gamma a} E(3\kappa a) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\kappa^4 a^4}{96} - \frac{5\kappa^5 a^5}{288} - \frac{\kappa^6 a^6}{576} + \frac{\kappa^7 a^7}{576} \right) e^{2\gamma a} E(2\kappa a) - \right. \\ \left. - \left(\frac{\kappa^4 a^4}{48} + \frac{5\kappa^5 a^5}{144} - \frac{\kappa^6 a^6}{288} - \frac{\kappa^7 a^7}{288} \right) e^{4\gamma a} E(4\kappa a) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\kappa^6 a^6}{24} - \frac{\kappa^8 a^8}{288} \right) e^{3\gamma a} \int_0^{\gamma a} \frac{e^{-x} E(4x)}{x} dx - \left(\frac{\kappa^6 a^6}{48} - \frac{\kappa^8 a^8}{576} \right) e^{3\gamma a} \int_0^{\gamma a} \frac{e^{-x} E(2x)}{x} dx \right\} + \\ + (z_- - z_+) \gamma_a \left(\frac{1}{8} - \frac{\kappa a}{4} - \frac{\kappa^2 a^2 e^{2\gamma a}}{2} E(2\kappa a) \right) - \\ - (z_- - z_+) \gamma_a \frac{2B}{\kappa^2 a^2} \left(\frac{\kappa^2 a^2}{120} - \frac{\kappa^3 a^3}{40} - \frac{\kappa^4 a^4}{90} + \frac{\kappa^5 a^5}{90} - \frac{\kappa^6 a^6}{45} - \right. \\ \left. - \frac{\kappa^4 a^4 e^{2\gamma a}}{24} E(\kappa a) - \frac{2\kappa^7 a^7 e^{2\gamma a}}{45} E(2\kappa a) \right) -$$

I = x
vollständig
I = $\frac{B}{x^2}$
in 1. Nhg (54)
I = $\frac{B}{x^2}$
in 2. Nhg. (59)

I = $\frac{B}{x^2}$
in 3. Nhg.
(61)

I höhere
Terme
in 1. Nhg.
 $\frac{\partial \nu}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r}$

$$\begin{aligned}
 \sigma \psi & - z_+ z_- y_a^2 \left\{ \kappa a + \kappa^2 a^2 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{\kappa^3 a^3}{8} - \frac{\kappa^4 a^4}{24} + \frac{\kappa^5 a^5}{48} - \frac{\kappa^6 a^6}{48} \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{\kappa^7 a^7 e^{\kappa a}}{48} E(\kappa a) \right\} \left\{ \frac{1}{60 \kappa a} - \frac{1}{120} + \frac{31 \kappa a}{180} - \frac{\kappa^2 a^2}{180} + \frac{\kappa^3 a^3}{90} + \frac{\kappa a e^{\kappa a}}{12} E(\kappa a) + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{\kappa^2 a^2}{3} + \frac{\kappa^4 a^4}{45} \right) e^{2 \kappa a} E(2 \kappa a) \right\} + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left\{ \frac{1}{60} + \frac{3 \kappa a}{160} + \frac{91 \kappa^2 a^2}{480} - \frac{\kappa^3 a^3}{320} + \frac{3 \kappa^4 a^4}{320} + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{\kappa^2 a^2}{4} + \frac{9 \kappa^2 a^3}{16} + \frac{9 \kappa^5 a^5}{320} e^{3 \kappa a} E(3 \kappa a) \right) \right\} - \\
 \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial r} & - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{7 \kappa^2 a^2}{2880} - \frac{19 \kappa^3 a^3}{2880} + \frac{1823 \kappa^4 a^4}{11520} - \frac{51 \kappa^5 a^5}{1280} - \right. \\
 & - \frac{9 \kappa^6 a^6}{2560} - \frac{27 \kappa^7 a^7}{2560} - \frac{\kappa^4 a^4 e^{\kappa a}}{192} E(\kappa a) - \frac{28 \kappa^5 a^5 e^{2 \kappa a}}{45} E(2 \kappa a) + \\
 & \left. + \left(\frac{9 \kappa^5 a^5}{160} - \frac{81 \kappa^6 a^6}{640} + \frac{81 \kappa^8 a^8}{2560} \right) e^{3 \kappa a} E(3 \kappa a) \right\} + \\
 uv & + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_- D \kappa T}{(z_+ + z_-) \varepsilon 6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left\{ 1 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5 \kappa^3 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} \right. \right. \\
 & \left. \left. - \left(\frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right\} \left\{ \frac{1}{8} - \frac{\kappa a}{4} - \frac{\kappa^2 a^2 e^{2 \kappa a}}{2} E(2 \kappa a) \right\} - \\
 & - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_- D \kappa T}{(z_+ + z_-) \varepsilon 6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left\{ 3 + 3 \kappa a + \kappa^2 a^2 + \right. \\
 & \left. + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{\kappa^3 a^3}{10} - \frac{\kappa^4 a^4}{40} + \frac{\kappa^5 a^5}{120} - \frac{\kappa^6 a^6}{240} + \frac{\kappa^7 a^7}{240} + \frac{\kappa^8 a^8 e^{\kappa a}}{240} E(\kappa a) \right) \right\} \times \\
 & \times \left\{ \frac{1}{120} - \frac{\kappa a}{40} - \frac{\kappa^2 a^2}{90} + \frac{\kappa^3 a^3}{90} - \frac{\kappa^4 a^4}{45} - \frac{\kappa^2 a^2 e^{\kappa a}}{24} E(\kappa a) - \right. \\
 & \left. - \frac{2 \kappa^5 a^5 e^{2 \kappa a}}{45} E(2 \kappa a) \right\} + \\
 & + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_- D \kappa T}{(z_+ + z_-) \varepsilon 6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \left\{ \frac{1}{40} - \frac{9 \kappa a}{80} - \frac{\kappa^2 a^2}{80} + \right. \\
 & \left. + \frac{3 \kappa^3 a^3}{160} - \frac{9 \kappa^4 a^4}{160} - \left(\frac{3 \kappa^2 a^2}{8} + \frac{27 \kappa^5 a^5}{160} \right) e^{3 \kappa a} E(3 \kappa a) \right\} + \\
 & + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_- D \kappa T}{(z_+ + z_-) \varepsilon 6 \pi \eta \varepsilon} y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^3 a^3}{1200} + \frac{611 \kappa^4 a^4}{38400} - \frac{6913 \kappa^5 a^5}{115200} + \right. \\
 & \left. + \frac{173 \kappa^6 a^6}{76800} - \frac{559 \kappa^7 a^7}{76800} + \left(\frac{\kappa^4 a^4}{128} - \frac{47 \kappa^5 a^5}{1920} + \frac{\kappa^6 a^6}{3840} - \frac{\kappa^7 a^7}{1920} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) - \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{2 \kappa^5 a^5 e^{2 \kappa a}}{15} E(2 \kappa a) + \left(\frac{27 \kappa^5 a^5}{128} - \frac{45 \kappa^6 a^6}{256} - \frac{559 \kappa^8 a^8}{25600} \right) e^{3 \kappa a} E(3 \kappa a) - \\
 & - \left(\frac{3 \kappa^6 a^6}{64} + \frac{\kappa^8 a^8}{960} \right) e^{3 \kappa a} \int_{\kappa a}^{\infty} \frac{e^{-2x} E(x)}{x} dx \Bigg\}^{60}
 \end{aligned}$$

Werden nun unter Anwendung der Reihenentwicklung für E(x) (vgl. S. 333) für die einzelnen Terme Näherungen für große κa errechnet, dann nimmt die Formel (93) folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
 (93') \quad \frac{U}{X} & = \frac{D \zeta}{6 \pi \eta} \left[1 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{1}{2} - \frac{9}{2 \kappa a} + \frac{75}{2 \kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) \right. \\
 & + (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(-\frac{1}{6} + \frac{2}{9 \kappa a} - \frac{13}{27 \kappa^2 a^2} + \frac{40}{27 \kappa^3 a^3} \dots \right) \times \\
 & \quad \times \left(\frac{1}{2} - \frac{9}{2 \kappa a} + \frac{75}{2 \kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) \\
 & + (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{1}{12} - \frac{35}{72 \kappa a} + \frac{269}{108 \kappa^2 a^2} - \frac{2815}{216 \kappa^3 a^3} \dots \right) + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(-\frac{1}{48} + \frac{1}{32 \kappa a} - \frac{7}{128 \kappa^2 a^2} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{15}{128 \kappa^3 a^3} \dots \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{9}{2 \kappa a} + \frac{75}{2 \kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{1}{96} - \frac{3}{64 \kappa a} + \frac{491}{2304 \kappa^2 a^2} - \frac{1371}{1728 \kappa^3 a^3} \dots \right) + \\
 & + (z_- - z_+) y_a \left(\frac{1}{8 \kappa a} - \frac{3}{16 \kappa^2 a^2} + \frac{3}{8 \kappa^3 a^3} - \frac{15}{16 \kappa^4 a^4} \dots \right) - \\
 & - (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{1}{8 \kappa a} - \frac{3}{2 \kappa^2 a^2} + \frac{57}{4 \kappa^3 a^3} - \frac{525}{4 \kappa^4 a^4} \dots \right) - \\
 & - z_+ z_- y_a^2 \left\{ \kappa^2 a^2 + \kappa a + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{\kappa^2 a^2}{2} - \frac{5 \kappa a}{2} + 1 - \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \frac{105}{\kappa a} \dots \right) \right\} \left\{ \frac{1}{8 \kappa^3 a^3} - \frac{15}{16 \kappa^4 a^4} + \frac{51}{8 \kappa^5 a^5} - \frac{729}{16 \kappa^6 a^6} \dots \right\} + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left(\frac{1}{36 \kappa a} - \frac{5}{108 \kappa^2 a^2} + \frac{29}{324 \kappa^3 a^3} - \frac{217}{1458 \kappa^4 a^4} \dots \right) - \\
 & - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left(\frac{1}{36 \kappa a} - \frac{8}{27 \kappa^2 a^2} + \frac{1639}{648 \kappa^3 a^3} - \frac{20671}{972 \kappa^4 a^4} \dots \right) +
 \end{aligned}$$

⁶⁰⁾ Der Wert der Integrale $\int \frac{e^{-x} E(x)}{x} dx, \int \frac{e^{-x} E(3x)}{x} dx, \int \frac{e^{-x} E(4x)}{x} dx, \int \frac{e^{-x} E(2x)}{x} dx$ und $\int \frac{e^{-2x} E(x)}{x} dx$ kann mit einer für unseren Zweck ausreichenden Genauigkeit mittels „graphischer Integration“ bestimmt werden.

$$\begin{aligned}
& + \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \times \\
& \times \left\{ 1 + \frac{2B}{x^3 a^3} \left(1 - \frac{9}{2xa} + \frac{75}{2x^2 a^2} - \frac{330}{x^3 a^3} \dots \right) \right\} \left\{ \frac{1}{8xa} - \frac{3}{16x^2 a^2} + \frac{3}{8x^3 a^3} - \frac{15}{16x^4 a^4} \dots \right\} - \\
& - \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left\{ x^2 a^2 + 3xa + 3 + \frac{2B}{x^3 a^3} \left(\frac{x^2 a^2}{2} - 3xa + 21 - \frac{168}{xa} \dots \right) \right\} \left\{ \frac{1}{8x^3 a^3} - \frac{3}{2x^4 a^4} + \frac{57}{4x^5 a^5} - \frac{525}{4x^6 a^6} \dots \right\} + \\
& + \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \left(\frac{1}{36x^2 a^2} - \frac{5}{54x^3 a^3} + \frac{23}{81x^4 a^4} - \frac{74}{81x^5 a^5} \dots \right) + \\
& + \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 \frac{2B}{x^3 a^3} \left(\frac{1}{72x^2 a^2} - \frac{8}{27x^3 a^3} + \frac{2903}{648x^4 a^4} - \frac{16043}{108x^5 a^5} \dots \right).
\end{aligned}$$

Hiermit haben wir unser Ziel erreicht und tatsächlich eine Formel für die Elektrophoresegeschwindigkeit gefunden, die den Relaxationseffekt berücksichtigt und bei jedem Werte des xa , d. h. der Elektrolytkonzentration und des Teilchenradius, angewandt werden kann.

Bei Betrachtung der Formeln (93) und (93') fällt es auf, daß so viele unter den Korrekturtermen das positive Vorzeichen aufweisen, d. h. beschleunigend auf die Elektrophorese wirken. Hierbei darf jedoch nicht übersehen werden, daß auch in $2B/x^3 a^3$ Terme proportional y_a und y_a^2 vorkommen. Wenn man die entsprechenden Terme von U (93) und $2B/x^3 a^3$ (89) zusammenfaßt, ergibt sich, daß die meisten hier ausgerechneten Effekte bremsend wirken. Als Beispiel wollen wir für den Fall großer xa den Korrekturterm behandeln, der proportional $(z_- - z_+) y_a$ ist. Nach (89') ist:

$$\begin{aligned}
\frac{2B}{x^3 a^3} \left\{ 1 + (z_- - z_+) y_a \left(\frac{1}{xa} - \frac{5}{x^2 a^2} + \frac{30}{x^3 a^3} - \frac{210}{x^4 a^4} \dots \right) + \text{usw.} \right\} = \\
= 1 - (z_- - z_+) y_a \left(\frac{2}{xa} + \frac{2}{x^2 a^2} \right) + \text{usw.}
\end{aligned}$$

Unter Vernachlässigung der Großen der Ordnung $(z_- - z_+)^2 y_a^2$ (also mit derselben Genauigkeit, mit welcher hier die ganze Rechnung für asymmetrische Elektrolyte durchgeführt ist) kann hierfür geschrieben werden:

$$\frac{2B}{x^3 a^3} = 1 - (z_- - z_+) y_a \left(\frac{3}{xa} - \frac{3}{x^2 a^2} + \frac{30}{x^3 a^3} - \frac{210}{x^4 a^4} \dots \right) + \text{usw.}$$

Eingesetzt in (93') liefert dies:

$$\begin{aligned}
\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[1 + \frac{1}{2} - \frac{9}{2xa} + \frac{75}{2x^2 a^2} - \frac{330}{x^3 a^3} \dots - \right. \\
- (z_- - z_+) y_a \left(\frac{3}{xa} - \frac{3}{x^2 a^2} + \frac{30}{x^3 a^3} - \frac{210}{x^4 a^4} \dots \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{9}{2xa} + \frac{75}{2x^2 a^2} - \frac{330}{x^3 a^3} \dots \right) + \\
+ (z_- - z_+) y_a \left(-\frac{1}{6} + \frac{2}{9xa} - \frac{13}{27x^2 a^2} + \frac{40}{27x^3 a^3} \dots \right) \left(\frac{1}{2} - \frac{9}{2xa} + \frac{75}{2x^2 a^2} - \frac{330}{x^3 a^3} \dots \right) + \\
+ (z_- - z_+) y_a \left(\frac{1}{12} - \frac{35}{72xa} + \frac{269}{108x^2 a^2} - \frac{2815}{216x^3 a^3} \dots \right) + \\
+ (z_- - z_+) y_a \left(\frac{1}{8xa} - \frac{3}{16x^2 a^2} + \frac{3}{8x^3 a^3} - \frac{15}{16x^4 a^4} \dots \right) - \\
- (z_- - z_+) y_a \left(\frac{1}{8xa} - \frac{3}{2x^2 a^2} + \frac{57}{4x^3 a^3} - \frac{525}{4x^4 a^4} \dots \right) + \text{usw.} \left. \right] = \\
= \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[\frac{3}{2} - \frac{9}{2xa} + \frac{75}{2x^2 a^2} - \frac{330}{x^3 a^3} - (z_- - z_+) y_a \left(\frac{9}{8xa} - \frac{181}{16x^2 a^2} + \frac{305}{3x^3 a^3} \dots \right) + \text{usw.} \right].
\end{aligned}$$

I = x

I = $\frac{B}{x^2}$
1. Nhg. yI = $\frac{B}{x^2}$
2. Nhg. yI =
(z₋ - z₊) y
1. Nhg. y

An diesem Beispiel ist auch sehr deutlich zu erkennen, daß es nötig ist, die höheren Terme aus der Beziehung (61b) für $y(x)$ mitzurechnen. Die 2. Näherung für y wird hier nämlich Veranlassung zu einer Korrektur

$$+ (z_- - z_+) y_a \left(\frac{3}{8xa} - \frac{5}{x^2 a^2} \dots \right),$$

die von derselben Ordnung ist wie die anderen Korrekturterme.

Indem wir alle Terme aus (89) und (93) in dieser Weise kombinieren, erhalten wir für die E. G. eine Formel der folgenden Form:

$$(50) \quad \frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[f_1(xa) - (z_- - z_+) y_a f_2(xa) + z_+ z_- y_a^2 g_3(xa) - \right. \\
\left. - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 g_4(xa) - \frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} y_a^2 f_4(xa) \right].$$

Betreffs der numerischen Werte der Funktionen $f(xa)$ und $g(xa)$ und der Diskussion der Formel (50) sei auf Kapitel IV verwiesen.

Übersicht der verwendeten Symbole.

- a Kugelradius.
A Integrationskonstante aus (61), S. 335. $y_a = \frac{Ae^{-xa}}{xa} + \dots$
 α Ladungsdichte auf der Kugel, S. 299. $\alpha = \frac{ne}{4\pi a^2}$.
B Integrationskonstante aus (66), S. 338. Nach (89) $\frac{2B}{x^3 a^3} = 1 - \dots$

- c Elektrolytkonzentration.
- c_1 bis c_6 Integrationskonstanten aus den hydrodynamischen Gleichungen, Kapitel II A.
- C Integrationskonstante aus (71), S. 339.
Nach (87) $C = -\frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{Ae^{-\kappa a}}{\kappa a} \left\{ \dots \right\}$.
- D Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit.
- D_1 Dielektrizitätskonstante der Kugel.
- D_+ , D_- Diffusionskonstante der +- bzw. --Ionen.
- e Basis der natürlichen Logarithmen.
- $E(x) \int_{-\infty}^x \frac{e^{-t}}{dt} dt$ (60), S. 334.
- $-e$ Ladung des Elektrons.
- ne Ladung der Kugel.
- ϵ_1 Ladung eines i-Ions.
- ζ elektrokinetisches Potential.
- $f(\kappa a, \zeta)$ siehe IV. Kapitel.
- $f_{1-1}(\kappa a)$ siehe IV. Kapitel.
- F Konstante; (72) und (72'), S. 340. $F = \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \frac{Ae^{-\kappa a}}{\kappa a} \left\{ 3\kappa a + \dots \right\}$.
- G Konstante; (74), S. 342. $G = \frac{z_+ e_+ + z_- e_- UA}{(z_+ + z_-) \epsilon \frac{1}{2}}$.
- H Konstante; (74), S. 342. $H = \frac{z_+ e_+ + z_- e_- FA}{(z_+ + z_-) \epsilon \frac{1}{4}}$.
- η Viskositätskoeffizient der Flüssigkeit.
- ϑ Winkel zwischen Radiusvektor und Feldrichtung. Fig. 6, S. 302.
- I $I = \kappa R = -\frac{\nu \Phi}{X \cos \vartheta}$ (63), S. 336.
Nach (76), S. 343: $I = x + \frac{B}{x^2} + \dots$
- J Konstante; (74), S. 342. $J = -\frac{z_+ e_+ + z_- e_- 3DkT}{(z_+ + z_-) \epsilon \frac{1}{6\pi\eta\epsilon}} \frac{A^2}{4}$.
- k Boltzmannkonstante.
- k_1 bis k_4 Auf die Kugel wirkende Kräfte, S. 288-292.
- $\frac{1}{x}$ „Dicke der Doppelschicht“. $\frac{1}{x} = \sqrt{\frac{DkT}{4\tau \Sigma \epsilon_1^2 \nu_{10}}}$.
- L Konstante aus (80), S. 348. $L = \frac{R_2}{a}$.
- λ $\frac{1-\mu}{1+\mu}$ siehe Fußnote 29, S. 310.
- A Ionenbeweglichkeit.

- m Dipolmoment.
- μ Verhältnis der Leitfähigkeiten von Kugel und Flüssigkeit, S. 290.
- ne Ladung der Kugel.
- n_i Zahl der i-Ionen je cm^3 .
- N Zahl der Solteilchen je cm^3 .
- ν_i Zahl der i-Ionen je cm^3 im Ruhezustande.
- ν_{10} Zahl der i-Ionen je cm^3 in großem Abstände von der Kugel.
- ξ Nach (37'), S. 306. $\xi = \frac{R}{r} \frac{d\psi}{dr} - 2r \int_{\infty}^r \left(\frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\psi}{dr} dr$.
- p Druck in der Flüssigkeit; siehe (43), S. 308.
- P_1 $P = P_1 - \int_{\infty}^r \rho_{\psi} \left(\frac{d\psi}{dr} \right) dr$ (19), S. 303.
- P Integrationskonstante aus (68), S. 338.
Nach (91), S. 355. $P \frac{e^{-\kappa a}}{\kappa a} \approx -\frac{3}{4} (z_- - z_+) \gamma a$.
- P_1 $P_1 = -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} P_1$ (24), S. 304.
- r Abstand vom Kugelmittelpunkt. Fig. 6, S. 302.
- R $\Phi = -XR \cos \vartheta$ (17); S. 303. Nach (63), S. 336 $I = \kappa R$.
- R_1 $u_r = R_1 \cos \vartheta$; siehe S. 307.
- R_2 $u_{\varphi} = R_2 \sin \vartheta$; siehe S. 307.
- ρ Ladungsdichte.
- ρ_{ψ} Extraladungsdichte bei Elektrophorese; $\rho_{\psi} = -\frac{D\Delta\Phi}{4\pi}$.
- ρ_{ψ} Ladungsdichte im Ruhezustande; $\rho_{\psi} = -\frac{D\Delta\psi}{4\pi}$.
- ρ_+ , ρ_- Reibungskonstante der +- bzw. --Ionen.
- s Dichte der Flüssigkeit.
- S $S = \frac{\Delta\Phi}{\pi X \cos \vartheta}$ (63), S. 336.
Nach (75), S. 342. $S = P \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} + \dots$
- σ_+ , σ_- Konzentrationsänderungen der +- bzw. --Ionen bei Elektrophorese. (7), S. 297. $n_{\pm} = \nu_{\pm} + \sigma_{\pm}$.
- Σ_+ , Σ_- $\Sigma_{\pm} = \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon}{DX \cos \vartheta} \sigma_{\pm}$ (63), S. 336.
Nach (78), S. 345. $\Sigma_{\pm} = \frac{C}{x^2} \mp \dots$
- t_+ , t_- Ionentransport je cm^2 und Sekunde. (5), S. 297.
- T absolute Temperatur.

- u Geschwindigkeit in einem Punkte der Flüssigkeit; siehe (43), S. 308—309 und (49), S. 311.
- U Elektrophoreseschwindigkeit; siehe (48), S. 310, (93), S. 357, und (50), S. 311. $\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \dots \right\}$.
- w $\text{rot}_\varphi u$ (32), S. 305; siehe auch (38), S. 306.
- W $w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} W$ (34), S. 306.
- x $x = \kappa r$ (55), S. 332.
- X Feldstärke, unter welcher die Elektrophorese stattfindet.
- y $y = \frac{e\Psi}{kT}$ (56), S. 332. Nach (61), S. 335. $y = \frac{Ac^{-x}}{x} + \dots$
- z_+, z_- Valenz der + bzw. — Ionen.
- φ Winkel zwischen der r_φ -Ebene und der Vertikalebene. Fig. 6, S. 302.
- Φ Extrapotential bei Elektrophorese, S. 296. Nach (17), S. 303. $\Phi = -XR \cos \vartheta$.
- Φ_1 Extrapotential innerhalb der Kugel, S. 299. Nach (81), S. 348. $\Phi_1 = -X L r \cos \vartheta$.
- χ Nach (28), S. 305. $\chi = \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} + 4r \int_{\infty}^r \left(\frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr$.
- Ψ Potential in der Doppelschicht in Ruhe, S. 296. Nach (56), S. 332. $y = \frac{e\Psi}{kT}$.
- Ψ_1 Potential der Kugel in Ruhe. $\Psi_1 = \zeta$.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	287
II. Grundlagen der Berechnung	295
A. Die Ionenverteilung	296
B. Die Flüssigkeitsbewegung und die auf die Kugel wirkenden Kräfte	300
III. Ausführung der Berechnung	302
IV. Die Elektrophoreseschwindigkeit nichtleitender Teilchen	312
V. Die Elektrophoreseschwindigkeit leitender Teilchen	324
VI. Die Dielektrizitätskonstante	327
Zusammenfassung	330
• Anhang. A. Berechnung der Ionenverteilung und des elektrischen Feldes	331
B. Die Elektrophoreseformel	356
Übersicht der verwendeten Symbole	361