

Über Kontaktpotentiale zwischen flüssigen Amalgamen und Quecksilber im Vakuum

I. Kontaktpotentiale zwischen verdünnten Natriumamalgamen und Quecksilber

Von *O. Chaltikian* und *M. Proskurnin*

1. Einleitung

Die Elektrokapillarkurven von verdünnten Amalgamen verschiedener Metalle wurden von Rothmund¹, Gouy² und Christiansen³ aufgenommen. Diese Messungen führten zu dem Schlusse, dass die Elektrokapillarkurven (E.K.K.) von verdünnten Amalgamen mit denen des Quecksilbers zusammenfallen. Dies führte öfters zu der Annahme, dass die Lage des Maximums der E.K.K. von der Metallphase unabhängig ist. Im Gegensatz hierzu fand Gouy² bei konzentrierten Amalgamen einer Bi-Pb-Sn-Legierung (40 %₀-ig), wie auch Rothmund¹ bei Tl-Amalgamen eine merkliche Verschiebung des Maximums der E. K. K. in der Richtung grösserer kathodischer Polarisation. Rothmund erklärte aber diese Erscheinung durch sekundäre Störungen.

Frumkin und Gorodetskaja⁴ haben eine eingehende Untersuchung der E. K. K. der Tl-Amalgame von verschiedenen Konzentrationen in Lösungen verschiedener Zusammensetzung unternommen. Diese Messungen bewiesen eindeutig folgenden Sachverhalt: obwohl die E. K. K. der Amalgame durch die Zusammensetzung der Lösungen und die Anwesenheit von kapillaraktiven Stoffen auf ähnliche

¹ Rothmund, Z. physik. Chem., **15**, 1 (1934).

² Gouy, Ann. phys. (9) **6**, 25 (1916).

³ Christiansen, Drud. Ann. **16**, 382 (1905).

⁴ A. Frumkin u. A. Gorodetskaja, Z. physik. Chem., **136**, 451 (1928).

Weise beeinflusst werden wie die E. K. K. des Quecksilbers, sind starke Verschiebungen des Maximums der E. K. K. bei Veränderung der Zusammensetzung der Metallphase vorhanden. Diese Verschiebung in der Richtung stärkerer kathodischer Polarisierung wächst mit zunehmender Thalliumkonzentration im Amalgam und erreicht in norm. Na_2SO_4 -Lösung für ein 41,5%-iges Amalgam einen Wert von 0,45 Volt. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch die Messungen von Frumkin und Cirves⁵ an Cd-Amalgamen.

Aus diesen Messungen zogen Frumkin und Gorodetskaja⁴ den Schluss, dass in der Kette: Pt/Hg (polarisiert bis zum Maximum) (Na_2SO_4) Me-Amalgam (polar. bis zum Max.) (Hg) Pt, eine Potentialdifferenz auftreten muss, obwohl die Ionendoppelschichten an den Grenzflächen Metall/Lösung eliminiert sind. Die Existenz dieser Potentialdifferenz ist zu der von Kontaktpotentialen (Voltaeffekten) zwischen Metallen im Vakuum in Analogie zu setzen.

Da über Kontaktpotentiale zwischen Amalgamen und Quecksilber zurzeit noch keine Angaben vorliegen, haben wir solche Messungen vorerst an Na-Amalgamen unternommen. In dieser Mitteilung soll über die Ergebnisse unserer Untersuchungen berichtet werden.

Experimenteller Teil

Das Prinzip unserer Messmethode beruht auf der Anwendung von Dioden^{6,7}, in welchen als Anode ein Quecksilber—bzw. Amalgamstrahl dient. Es wurden die Kennlinien für Quecksilber und Amalgam aufgenommen und aus der Verschiebung der Kennlinien das Kontaktpotential graphisch bestimmt.

Die Konstruktion der bei unseren Versuchen verwendeten Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Sie besteht aus zwei Behältern A und B, welche einerseits durch ein 10 mm breites Rohr (a) und andererseits durch eine Kapillare (b) miteinander verbunden sind. Im verengten Teile trägt der Behälter A einen Schliff (Sch) mit einem Glasstöpsel (G), welcher mit Hilfe eines Elektromagneten (EM) gehoben werden konnte und dadurch den Zufluss des Quecksilbers bzw. des Amalgams ermöglichte.

⁵ Frumkin u. Cirves, J. physik. Chem., **34**, 74 (1930).

⁶ Er. Müller, Z. Elektrochem., **36**, 923 (1930).

⁷ Porro u. Patai, Z. Physik., **63**, 44.

Im Behälter *B* befinden sich die Elektroden. Als Glühkathode (*HF*) diente ein Wolframdraht von 0,07 mm Durchmesser und ca.

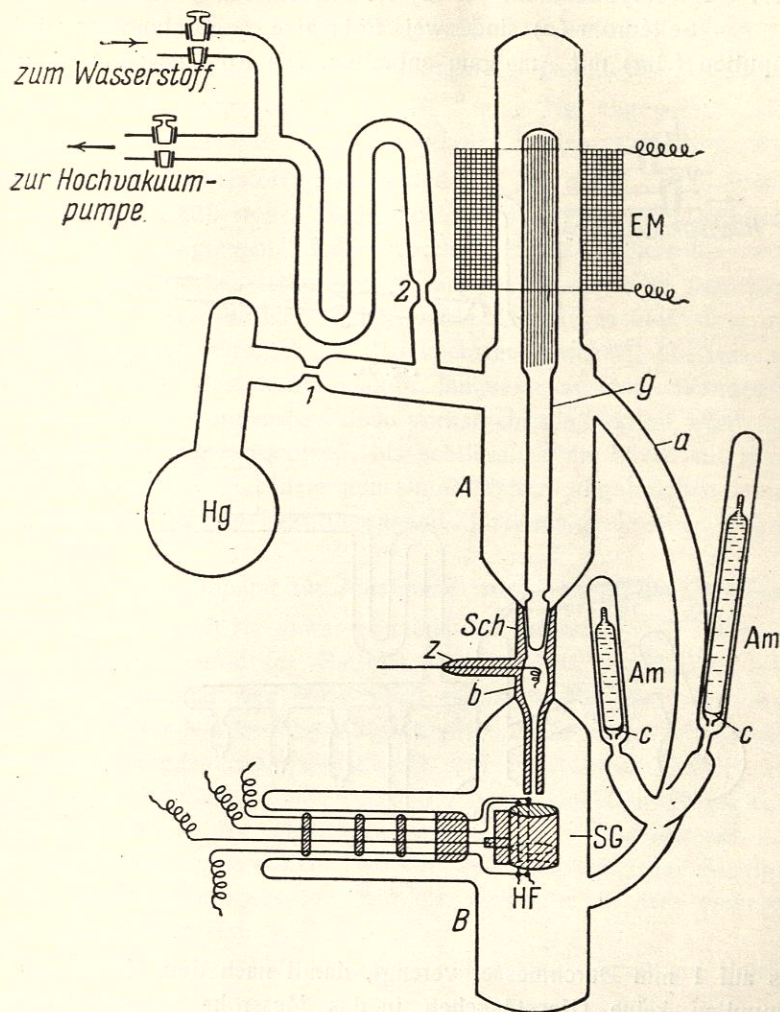


Fig. 1.

25 mm Länge. Die Schirmelektrode (*SG*) bestand aus einer Molybdänschleife von 2 bis 3 mm Durchmesser und einem zylindrisch gebogenen Molybdänblech (Durchmesser des Zylinders ca. 14 mm). Die

Anode bildete der Hg- bzw. Amalgam-Strahl, der während der Messung aus der Kapillare kam und durch den Schirmzylinder hindurchfloss. Der Molybdändraht bei (z) ist die Zuleitung zur Anode.

Am Seitenrohr (a) sind zwei Rohrsätze angeschmolzen, die die Ampullen (Am) mit Amalgam enthalten. Die Rohransätze sind unten

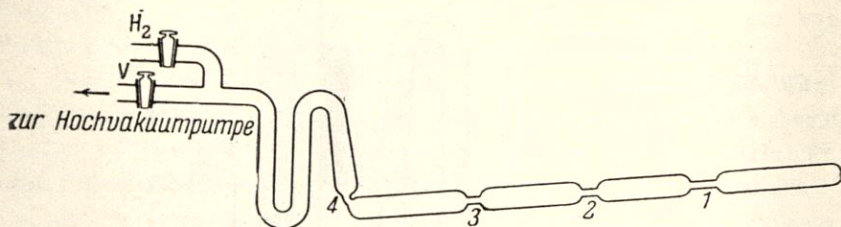


Fig. 2a.

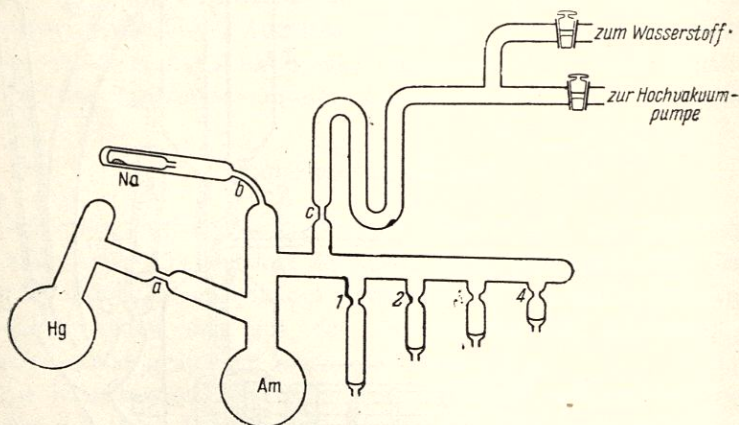


Fig. 2b.

bis auf 1 mm Durchmesser verengt, damit nach dem Zerschneiden der Ampullen keine Glasstückchen in das Messrohr gelangen können.

Die Darstellung der reinen Amalgame und die Füllung der Ampullen wurde folgendermassen vorgenommen. Zuerst wurde Kahlbaumsches Natrium („zur Analyse“) mit Benzol geschüttelt, mit Filterpapier getrocknet, in das Destillierrohr (Fig. 2a) gebracht und das Ende des Rohres zugeschmolzen. Das Destillierrohr war mittels

eines U-Rohres, welches in flüssige Luft tauchte, und zwei Vakuumhähnen einerseits mit der Hochvakuumpumpe und andererseits mit einem Wasserstoffelektrolyseur verbunden. Das Destillierrohr wurde bis auf ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg ausgepumpt. Dann wurde bei geschlossenem Hahn (V) durch den Hahn (H_2) sorgfältig gereinigter Wasserstoff eingeleitet und nochmals bis $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg abgepumpt. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. In dem auf diese Weise mehrmals mit Wasserstoff gewaschenen und bis auf $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg evakuierten Destillierrohr wurde mit der fraktionierten Destillation des Natriums begonnen. Jeder Abschnitt des Destillierrohrs wurde mit einem elektrischen Ofen geheizt und das Natrium in den nächsten Abschnitt überdestilliert. Dabei wurde darauf geachtet, dass nicht flüssiges Natrium stürmisch in den nächsten Abschnitt übertritt, sondern, dass sich der Natriumdampf langsam an den Wänden der nächsten Sektion kondensiert. Jede vorhergehende Sektion wurde nach der Destillation abgeschmolzen, bis schliesslich die letzte mit reinem Natrium übrigblieb. Nachdem nun ein Rohrende abgebrochen worden war, wurde es in den Destillierapparat für Amalgame (Fig. 2b) gebracht.

Der Destillierapparat für Amalgame wurde in der beschriebenen Weise mehrmals mit H_2 gewaschen und bis auf ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg evakuiert. Dann wurde das Natrium wie vorher in den Kolben (*Am*) hineindestilliert und das Rohr (*Na*) mit den Natriumresten abgeschmolzen. Nachdem noch das Quecksilber in denselben Kolben hineindestilliert worden war, wurde auch der Hg-Kolben mit den Hg-Resten abgeschmolzen. Dann wurde der ganze Destillierapparat durch Abschmelzen von der Hochvakuumpumpe bei (c) abgetrennt, das hineindestillierte Hg mit dem Natrium durchgemischt, das Amalgam in die Ampullen eingegossen und die Ampullen an den verengten Stellen abgeschmolzen.

Der Rest des Amalgams wurde auf seinen Gehalt an Natrium analysiert.

Zur Durchführung der Messungen wurden zwei Ampullen mit Amalgam gewogen, in die Rohransätze des Messapparats (Fig. 1) gebracht und die Enden der Rohransätze zugeschmolzen. Der Messapparat wurde, wie oben beschrieben, mehrmals mit reinem Wasserstoff gewaschen und bis auf $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg evakuiert. Das Schaltungs-

schema des Messapparats zeigt Fig. 3. Das Ausglühen und die Entgasung der Glühdrahte erfolgte bei Spannungen bis zu ca. 30 Volt zwischen Glühdraht und Schirmelektrode (zur Kontrolle der Konstanz der Emission wurde auch ein zweiter Glühdraht verwendet). Um den Glühdraht auf Weissglut zu bringen, war eine Stromstärke von 0,7 bis 0,8 Amp. erforderlich, bei einer Spannung an den Enden des

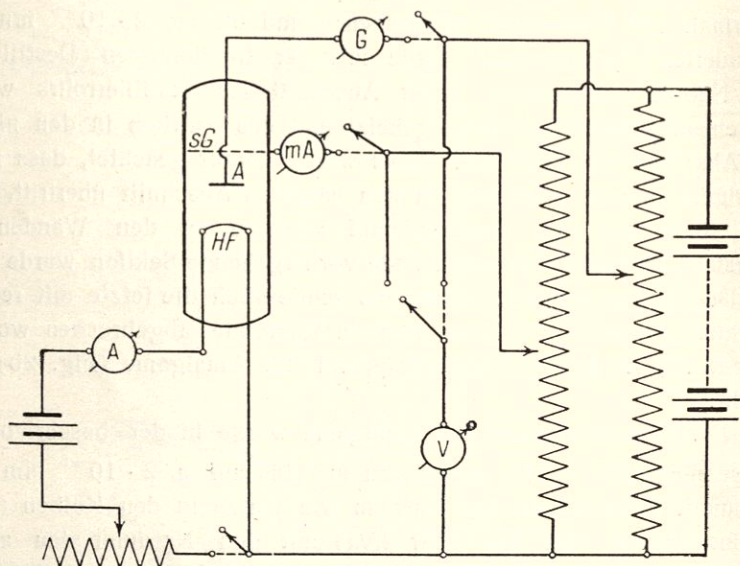


Fig. 3.

Glühdrahts bis zu 8,0 Volt. Zuerst zeigte das Milliampereometer (s. Fig. 3) einen kleinen Emissionsstrom an, welcher bei fortschreitender Entgasung der Elektroden allmählich wächst und schliesslich einen konstanten Endwert erreicht. (Dies erfolgt je nach den Versuchsbedingungen nach 3 bis 5 Stunden). Nachdem die Konstanz der Emission bei geschlossenem Vakuumhahn geprüft worden war, wurde der Messapparat vom Vakuumsystem abgeschmolzen und mit den Messungen begonnen.

Es wurde die Anodenspannung [die Spannung zwischen Hg (Anode) und Glühdraht (Kathode)] variiert und die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Anodenspannung bei konstanter Spannung

an der Schirmelektrode (bei unseren Messungen betrug sie 13 — 15 V.) gemessen. Nach jeder Messung wurde durch Umkippen des ganzen Messapparates die ausgeflossene Hg-Menge in den Behälter A zurückgebracht. Um dabei das Zerbrechen der Ampullen und Rohransätze zu vermeiden, waren deren Enden durch Pt-Netze geschützt.

Nach der Aufnahme der Kennlinien für das reine Hg wurde einer der Rohransätze (Am. Fig. 1) erwärmt, wobei das Amalgam durch seine Ausdehnung die Ampulle sprengte. [Die Ampullen waren Röhrchen, die in ihrem unteren Teile eine dünne Glaszwischenwand (C in Fig. 1) hatten]. Das Amalgam wurde mit dem Hg im Messapparat gut durchgemischt und in der beschriebenen Weise die Kennlinien für das Amalgam aufgenommen.

Da die Konzentration des Amalgams in den Ampullen, das Gewicht der Ampullen und das des Quecksilbers bekannt war, war es möglich, auch die Konzentration des Amalgams nach der Verdünnung im Messapparat zu berechnen. So konnten in einer Messreihe drei Kennlinien aufgenommen werden, eine für das reine Hg und zwei für Amalgame von zwei verschiedenen Konzentrationen. Für jede Messreihe wurde eine gewogene Menge von sorgfältig gereinigtem und zweimal im Vakuum destilliertem Hg frisch in die Messapparatur eindestilliert, der Rest des Quecksilbers im Destillierkolben zurückgewogen und von der Differenz die Menge des in den Messapparat eindestillierten Quecksilbers berechnet.

Die Anodenstromstärke wurde mit einem Galvanometer gemessen, dessen Empfindlichkeit $2,5 \cdot 10^{-8}$ Amp. pro Skalenteil betrug. Nach der Aufnahme jeder Kennlinie wurde die Konstanz der Emission durch Messung der Sättigungsstromstärke zwischen Glühdraht und Schirmelektrode mittels eines Galvanometers mit einer Empfindlichkeit von 10^{-6} Amp. pro Skalenteil besonders geprüft. Falls sich die Emission geändert hatte, wurde die Messung verworfen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Stromstärken betrug 2 Skalenteile ($5 \cdot 10^{-8}$ Amp.). Der Fehler in der Kontaktpotentialdifferenz ergibt sich hieraus zu $\pm 0,1$ Volt im geradlinigen und zu $\pm 0,15$ Volt im gekrümmten Teile der Kennlinien. Der Fehler der Analyse bei der Bestimmung des Na-Gehaltes im Amalgam betrug 2 Einheiten der dritten Dezimale. Die Glüh- und Schirmgitterspannungen waren auf 0,1 Volt und die Glühstromstärke auf 0,02 Amp. konstant.

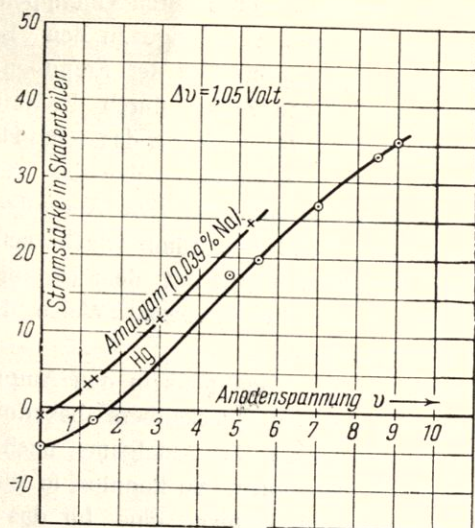


Fig. 4.

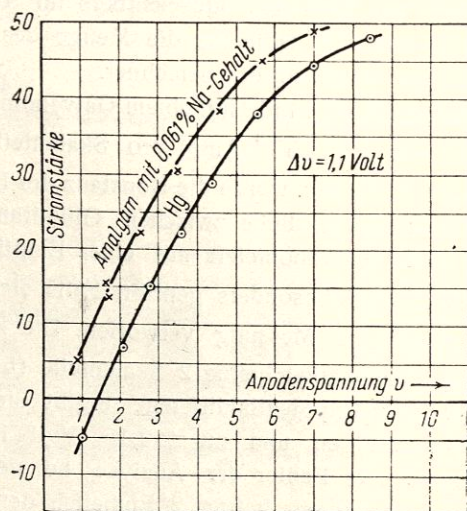


Fig. 5.

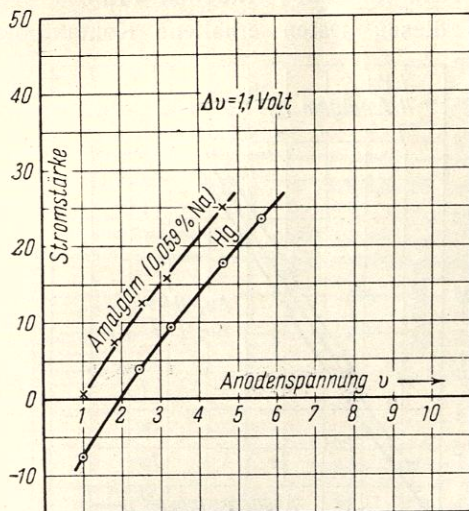


Fig. 6.

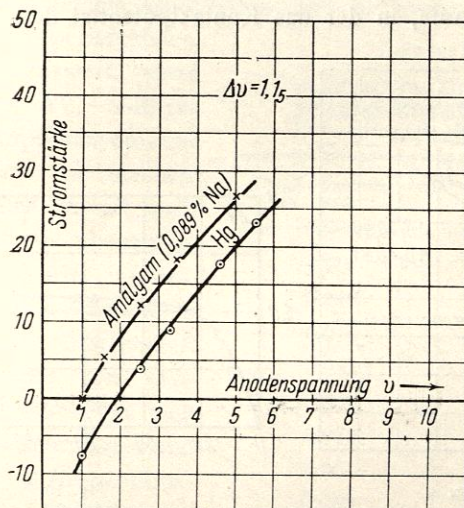


Fig. 7.

Die Messergebnisse sind in den Fig. 4 bis 9 dargestellt und einige Zahlenwerte in folgenden Tabellen (Tab. 1 u. 2) zusammengestellt. Die aus diesen Daten erhaltene Kontaktpotentialdifferenz-

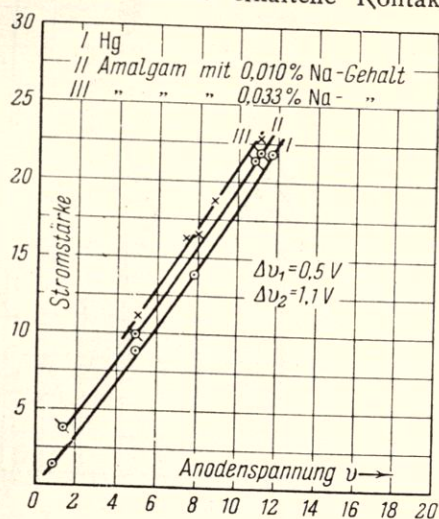


Fig. 8.

Konzentrations-Kurve (ΔV , C) (Fig. 10) zeigt Ähnlichkeit mit einer Adsorptionsisotherme, in der das Kontaktpotential des Amalgams von

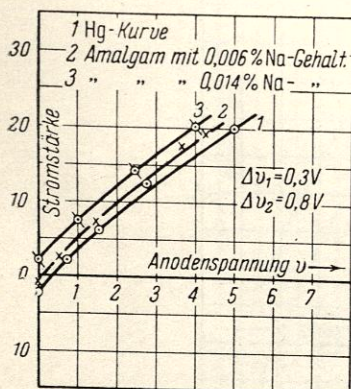


Fig. 9.

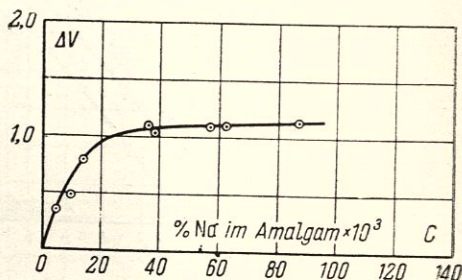


Fig. 10.

einem Na-Gehalt von etwa 0,025 bis 0,09 % sich nur wenig ändert und den Wert von $1,1 V \pm 0,1$ hat.

Aus ähnlichen Messungen von Forro und Patai⁷ an reinen Metallen und aus dem lichtelektrischen Effekt lässt sich das Kontakt-

Tabelle 1

Heizspannung $E_H = 4,1$; Heizstromstärke $I_H = 0,65$; Schirmgitterspannung $E_g = 15$

Reines Quecksilber als Anode		0,061%-iges Na-Amalgam als Anode	
Anodenspannung V	Anodenstromstärke i	Anodenspannung V	Anodenstromstärke i
1,00	— 5	0,90	5
2,1	7	1,8	14
2,8	15	1,7	16
3,6	22	1,7 ₅	16
4,4	29	2,5	22
5,7	38	3,5	31
7,0 ₅	44 ₅	4,6	39
8,3 ₅	48	5,7	45
		7,0	49
		8,5	62

potential zwischen reinem Quecksilber und Natriummetall im Vakuum zu 2,45—2,95 V zu berechnen.

Es wäre wünschenswert, einen Vergleich unserer ΔV , C -Kurve mit der Adsorptionsisotherme des Na-Amalgams zu machen. Leider liegen aber zurzeit noch keine Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung von Amalgamen von befriedigender Genauigkeit vor. Die Messungen von Oppenheimer⁸ erstrecken sich nur auf drei Konzentrationen und das ist zu wenig, um Adsorptionsisothermen daraus zu berech-

Tabelle 2

Die Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenzen von der Konzentration des Amalgams

% Na im Amalgam	Kontaktpotentialdifferenz in Volt
0,006	0,3
0,010	0,5
0,014	0,8
0,033	1,1
0,039	1,05
0,059	1,1
0,061	1,1
0,089	1,1 ₅

⁸ Oppenheimer, Z. anorg. Chem., **171**, 98 (1928).

nen. Auch die noch nicht veröffentlichten neuerdings von Sement-schenko und Pokrowski angegebenen Werte sind nicht genau genug, um einen Vergleich mit unseren Resultaten zuzulassen.

Prof. Dr. A. Frumkin sind wir für die Anregung und sein reges Interesse an der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

*Eingegangen am
1. Dezember 1935.*