

Über Quecksilbertropfelektroden.

Von

A. Frumkin und A. Donde.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 26.)

Fliesst Quecksilber in einem feinen Strahle aus einer kapillaren Öffnung in eine Elektrolytlösung (Fig. 1, I), so werden sich *Hg*-Ionen auf der sich ständig vergrößernden Oberfläche niederschlagen, wenn die ursprüngliche *Hg*-Ionenkonzentration der Lösung einem Punkte des aufsteigenden Astes der Elektrokapillarkurve entspricht; anderenfalls werden umgekehrt immer neue *Hg*-Ionen von der Tropfelektrode in die Lösung geschickt. In beiden Fällen nähert sich die *Hg*-Ionenkonzentration an der Stelle, wo der Strahl in feine Tröpfchen zerfällt, derjenigen, welche einem Nullwerte der Ladungsdichte der Quecksilberoberfläche, d. h. dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht. Bekanntlich hat Paschen¹⁾ die Bedingungen angegeben, unter deren Beibehaltung das Potential der Tropfelektrode auch wirklich den dem kapillarelektischen Maximum entsprechenden Wert erreicht. Wie aber schon mehrfach betont wurde²⁾, ist die P. D. zwischen einer solchen Tropfelektrode und der Lösung von Null durchaus verschieden, denn die von der Adsorption und Orientierung der in der Lösung sich befindenden Ionen und Moleküle der gelösten Stoffe und des Lösungsmittels selbst herrührende P. D. wird von der Tropfelektrode nicht vernichtet³⁾. Dementsprechend kann man auch mittels der Tropfelektrode, allerdings mit einer kleineren Genauigkeit, als aus der Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve, diese Adsorptions-P. D. bestimmen. Die Quecksilbertropfelektrode in der Helmholtz-Paschenschen Anordnung misst also, indem sie die durch den Ionenaustausch bedingte Kompo-

¹⁾ Wied. Ann. **43**, 585 (1891).

²⁾ Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 62 (1922).

³⁾ Wir schliessen dabei den Fall aus, dass die Lösung eine kapillaraktive Substanz in kleiner Menge enthält, dass ihre Konzentration durch die Tropfelektrode wesentlich verändert werden kann oder dass das Adsorptionsgleichgewicht an der sich ständig erneuernden *Hg*-Oberfläche nicht Zeit hat, sich einzustellen.

nente der P. D. auf Null bringt, die Adsorptions-P. D. an der Trennungsfläche Quecksilber | Lösung. Zwischen dieser Grösse und der Adsorptions-P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung, die in diesem Falle mit der totalen P. D. identisch ist und die man nach der Methode von Kenrick, mittels einer Glühelktrode oder einer radioaktiven Sonde¹⁾ messen kann, besteht ein enger Zusammenhang, der schon mehrfach erwähnt wurde²⁾ und der in einer demnächst erscheinenden Arbeit noch ausführlicher erörtert werden soll. Selbstverständlich sind aber die beiden Grössen keinesfalls identisch; nicht nur bestehen quantita-

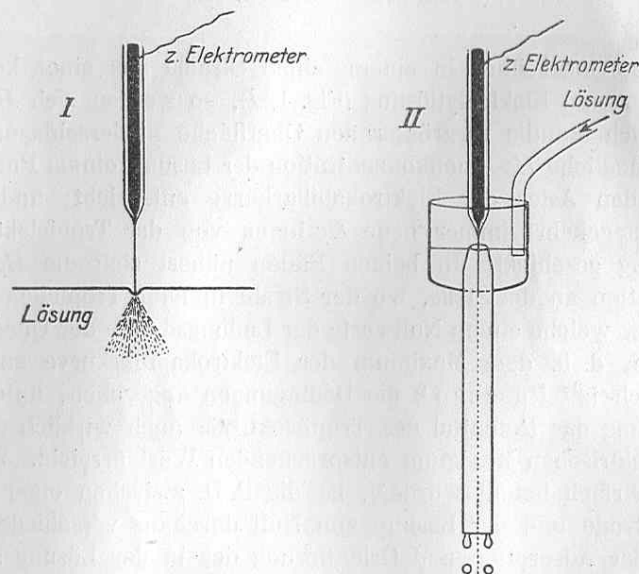


Fig. 1.

tive Unterschiede, sondern in einigen Fällen ist sogar das Zeichen der Aufladung ein verschiedenes: so ladet Tetrapropylammoniumjodid die Trennungsfläche Luft | Lösung positiv, aber die Trennungsfläche Hg | Lösung negativ auf³⁾.

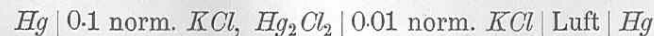
¹⁾ Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 490 (1925); Guyot, Ann. d. physique (10) **2**, 501 (1924).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 210; **109**, 46 (1924).

³⁾ In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Heyrowsky, Journ. Phys. Chem. **29** (1925) wird mittels eines Kreisprozesses, bei dem Ionen durch die Trennungsfläche Dampfraum | Lösung geschickt werden, eine mathematische Beziehung zwischen der P. D. Metall | Lösung und der P. D. Dampfraum | Lösung abgeleitet. Diese Schlussweise ist aber irreführend, denn die P. D. an der Trennungsfläche Dampfraum | Lösung entspricht

Man kann aber die Quecksilbertropfelektrode auch in einer solchen Anordnung gebrauchen, dass die Messung der P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung mit ihrer Hilfe möglich wird. In diesem Falle muss das Quecksilber mit der Lösung überhaupt nicht in Berührung kommen, der Zerfall des Strahles in Tröpfchen aber in einem Raume erfolgen, dessen Wände von der zu untersuchenden Lösung bespült werden. Die Wirkung einer solchen Tropfelektrode ist selbstverständlich eine rein elektrostatische und hat mit einer Veränderung der Ionenkonzentration in der Lösung nichts zu tun. Eine Anordnung dieser Art wurde schon, allerdings ohne viel Erfolg, von Exner und Tuma¹⁾ ausprobiert. Sie liessen einen Quecksilberstrahl längs der Achse eines Zylinders aus Filtrierpapier fließen, welches mit der untersuchten Lösung befeuchtet war, und wollten auf diese Weise den Potentialwert im Innern der Lösung bestimmen, indem der Potential sprung an der Trennungsfläche Luft | Lösung vernachlässigt wurde. Der Gebrauch eines Papierzylinders führt übrigens, wie wir uns überzeugen konnten, zu einer unvermeidlichen Verschmutzung der Flüssigkeitsoberfläche, so dass die Methode auch experimentell unbrauchbar ist.

Befriedigende Resultate bekommt man dagegen bei dem Gebrauche der Kenrickschen Anordnung, d. h. wenn man die zu untersuchende Lösung längs den Wänden eines zylindrischen Glasrohres rieseln lässt, den Wasserstrahl der Kenrickschen Anordnung aber durch einen Quecksilberstrahl ersetzt (Fig. 1, II). Indem man einmal 0.01 norm. KCl, ein anderes Mal die zu untersuchende Lösung in das Becherrchen fließen lässt, kann man aus der zur Kompensation der dabei beobachteten Veränderung des Elektrometerschlages notwendigen EMK (siehe vorangehende Arbeit) die P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung bestimmen. Allerdings ist dabei zu bemerken, dass die P. D. Luft | Hg bei weitem nicht die Konstanz der P. D. Luft | Wasser besitzt: mit verschiedenen Kapillarspitzen, aber auch mit derselben Spitze an verschiedenen Tagen bekommt man für die EMK der Kette



unter den gewöhnlichen Bedingungen wohl einem Adsorptionsgleichgewichte der gelösten Substanz, nicht aber einem Verteilungsgleichgewichte der Ionen der Lösung zwischen Lösung und Dampfphase: ein solches könnte sich nur dann einstellen, wenn der Dampfraum ionisierte Moleküle der gelösten Salze in einer endlichen Konzentration enthielte (der zulässige untere Grenzwert der Konzentration wird durch das Anwachsen der Dicke der Doppelschicht an der Grenzfläche bei fallender Ionenkonzentration bestimmt) und die dazu gehörige P. D. wäre von der beobachteten P. D. prinzipiell gänzlich verschieden.

¹⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **97**, 917 (1888); **100**, 607 (1891).

Werte, die in den recht weiten Grenzen 0.1 bis 0.3 Volt schwanken. Es ist anzunehmen, dass diese Inkonstanz mit der längst bekannten, aber bis jetzt nicht ganz aufgeklärten Veränderlichkeit der Oberflächenspannung an der Trennungsfläche Luft | Hg im engsten Zusammenhange steht. Die Messungen wurden daher so ausgeführt, dass der „Nullpunkt“, d. h. der einer 0.01 norm. KCl-Lösung entsprechende Ausschlag des Elektrometers vor und nach jeder Messung von neuem bestimmt und der Mittelwert genommen wurde. Die Grösse der Verschiebung des Nullpunktes während einer Messung betrug im Durchschnitt etwa 10 Millivolt.

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zahlen der ersten Spalte wurden mit der Kenrickschen Anordnung mit dem Wasserstrahl, die der zweiten Spalte mit derselben Anordnung, aber mit einem Quecksilberstrahl, aufgenommen. Das Quecksilber floss aus einer kapillaren Öffnung, deren Durchmesser etwa 100 μ betrug, unter einem Drucke von 1.3 Atm. Die Tropfelektrode war mit Hilfe von Paraffin isoliert und mit dem Quadrantenelektrometer unmittelbar verbunden.

Tabelle 1.

		I	II
Benzoesäure	0.009 norm.	64	64
	0.012 „	112	104
	0.018 „	220	199
	0.024 „	297	304
	0.062 „	95	89
Tetrapropylammoniumjodid	0.025 „	194	194
	0.10 „	392	410
	2.0 „	— 87	— 85
Rhodankalium	0.125 „	— 128	— 133
Trichloressigsäure . .	0.20 „	— 220	— 251
	0.50 „	— 348	— 344
Äthylacetat	0.05 „	350	252
	0.50 „	566	424

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung bei den nichtflüchtigen Substanzen eine befriedigende, dagegen treten bei dem leichtflüchtigen Äthylacetat beträchtliche Abweichungen auf, wie es auch zu erwarten war, da bei dem grossen Partialdrucke des Äthylacetats über seiner wässerigen Lösung sich Äthylacetatmoleküle in merklicher Menge an der Hg-Oberfläche der Tropfelektrode niederschlagen und die P. D. an dieser Oberfläche verändern müssen. Zum Vergleiche seien noch die Adsorptionspotentialdifferenzen an der Trennungsfläche Quecksilber | Lö-

sung angegeben (in Volt, die Adsorptionspotentialdifferenz an der Trennungsfläche Hg | H_2O , oder, was auf dasselbe hinauskommt, Hg | norm. Na_2SO_4 , gleich Null gesetzt), berechnet aus der Verschiebung des kapillarelektischen Maximums, teils nach eigenen Messungen, teils nach Gouy:

Benzoesäure ¹⁾	0.01 norm. + 1.0 norm. Na_2SO_4	0.00
Tetrapropylammoniumjodid	0.1 norm.	— 0.20
Rhodankalium ²⁾	1.0 „	— 0.22
Trichloressigsäure	1.0 „	— 0.3 (unsicher)

Wie ersichtlich, sind diese Zahlen von denen in der Tabelle 1 angeführten durchaus verschieden.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass man mittels einer Quecksilbertropfelektrode, die in der Helmholtz-Paschenschen Anordnung die Adsorptionspotentialdifferenzen an der Trennungsfläche Quecksilber | Lösung misst, auch die P. D. an der Trennungsfläche Luft | Lösung messen kann, wenn man sie in die Kenricksche Anordnung statt der Wassertropfelektrode einführt. Die erhaltenen Werte stimmen, wenn die gelösten Stoffe nicht zu flüchtig sind, mit den nach der Kenrickschen Methode erhaltenen befriedigend überein.

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (8) 8, 359 (1906).

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (7) 29, 189 (1903).

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

Juli 1926.