

Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers.

Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit

von K. BENNEWITZ und A. DELJANNIS.

Von

A. Frumkin und A. Obrutschewa.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 9. 28.)

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт Электрохимии
г. Москва В-71
Ленинский пр. дом № 31

Die Angaben von BENNEWITZ und DELJANNIS über die Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve wurden nachgeprüft, konnten aber nicht bestätigt werden.

K. BENNEWITZ und A. DELJANNIS¹⁾ haben vor kurzem einen Versuch gemacht, die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers stromlos aufzunehmen. Die Grenzflächenspannung Hg -Lösung wurde dabei nach dem Vorgange von KUČERA²⁾ durch Wägung einer bestimmten Zahl von Hg -Tropfen ermittelt, die Potentialdifferenz Hg /Lösung aber nicht wie gewöhnlich durch Polarisation, sondern nur durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Lösung variiert. Die Lösung enthielt variable Mengen $Hg_2(NO_3)_2$, etwas HNO_3 und KNO_3 (zum Zwecke der Leitfähigkeitsvergrößerung). Die Messungen führten zu dem Ergebnis, dass das Maximum der Elektrokapillarkurve bei einem ε_H gleich 0.475 liegt, während das Maximum der mit einem Kapillarelektrometer in KNO_3 -Lösungen aufgenommenen Kurven bekanntlich ε_H -Werten entspricht, die je nach der Konzentration des KNO_3 zwischen $\varepsilon_H = -0.24$ und $\varepsilon_H = -0.28$ liegen (gegen eine Normalkalomelektrode gemessen -0.52 bis -0.56 Volt)³⁾. BENNEWITZ und DELJANNIS erklären diese Diskrepanz durch das Auftreten von ζ -Potentialen, die die Angaben des Kapillarelektrometers entstellen sollen, wobei allerdings unverständlich bleibt, weshalb diese Potentiale bei der von ihnen gewählten Versuchsanordnung ausbleiben. Auf die Zusammensetzung der Lösung sollte es dabei jedenfalls nicht ankommen, wenigstens solange, als man zum Vergleich Messungen heranzieht, die mit nur KNO_3 , eine nach BENNEWITZ und DELJANNIS kapillarinaktive Substanz, enthaltenden Lösungen ausgeführt worden sind. Im übrigen wollen wir hier nicht auf die Frage von der Bedeutung

¹⁾ K. BENNEWITZ und A. DELJANNIS, Z. physikal. Chem. 125, 147. 1927.

²⁾ KUČERA, Ann. Phys. (4), 11, 529 u. 698. 1903. ³⁾ GOUY, Ann. chim. phys. (7), 29, 175. 1903.

der mittels eines Kapillarelektrometers bestimmten Lage des Maximums eingehen, um so mehr, als diese Frage von dem einen von uns an anderer Stelle eingehend erörtert wurde¹⁾; wir wollen nur versuchen zu zeigen, dass den Resultaten von BENNEWITZ und DELJANNIS die Bedeutung, welche ihnen von diesen Autoren zugeschrieben wird, nicht zukommt. Es handelt sich dabei um folgenden Umstand, den BENNEWITZ und DELJANNIS scheinbar nicht berücksichtigt haben. Vergleicht man die Potentiale von ruhendem und tropfendem Quecksilber in einer Lösung, in der die Konzentration der Hg_2 -Ionen beträchtlich ist, so findet man diese nahezu gleich. Ganz andere Resultate bekommt man aber in dem Falle einer sehr geringen Hg -Ionenkonzentration, auf den es hier gerade ankommt. Wir erhielten z. B. folgende Daten (die experimentelle Anordnung ist weiter unten angegeben) für das Potential von tropfendem Quecksilber²⁾ in einer 0.1 norm. KNO_3 -Lösung, in der das Potential von ruhendem Hg + 0.254 Volt gleich war; die Potentialwerte beziehen sich auf eine Normalkalomelektrode.

$\varepsilon_{(Hg_2Cl_2)}$	Tropfgeschwindigkeit			
- 0.016	10	Tropfen in 25 Sekunden		
- 0.021	10	„	20	„
- 0.043	10	„	12	„

Es ist zweifelhaft, ob man einen einfachen Zusammenhang zwischen dem Potential von ruhendem und dem von tropfendem Hg aufstellen kann, denn es müssen hier mehrere Faktoren, wie z. B. die Geschwindigkeit der Diffusion des gelösten Hg -Salzes und die Geschwindigkeit der Oxydation des Hg durch den Luftsauerstoff, mitspielen.

Nun haben BENNEWITZ und DELJANNIS die Oberflächenspannung des tropfenden Quecksilbers mit dem Potential vom ruhenden Hg , welches sich in derselben Lösung befand, verglichen, was nach den angeführten Daten zu ganz falschen Resultaten führen muss. Wir haben die Versuche von BENNEWITZ und DELJANNIS wiederholt,

¹⁾ FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 7. 1928.

²⁾ In Wirklichkeit hat tropfendes Quecksilber selbstverständlich überhaupt kein konstantes Potential, da die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Lösung während der Ausbildung eines Tropfens sich bekanntlich ständig ändert (vgl. z. B. PASCHEN, Wied. Ann. Phys. 41, 801. 1890). Die Schwingungsdauer des Elektrometers war aber gross im Vergleiche mit der Dauer der Ausbildung eines Tropfens, so dass das Elektrometer einen nahezu konstanten Ausschlag zeigte.

haben aber das tropfende Quecksilber mit dem ruhenden leitend verbunden, so dass eine Potentialdifferenz zwischen diesen nicht auftreten konnte. Das Potential des Quecksilbers wurde während des Tropfens unmittelbar mittels eines Binantenelektrometers mit Fernrohr und Skala bestimmt, als Vergleichselektrode kam eine Normalkalomelektrode zur Verwendung. Im übrigen war unsere Versuchsanordnung der Anordnung von BENNEWITZ und DELIJANNIS genau nachgebildet, so dass wir von ihrer Beschreibung absehen können. BENNEWITZ und DELIJANNIS stellten ihre Lösungen durch Verdünnung einer $Hg_2(NO_3)_2$ enthaltenden Lösung her, bemerken aber, dass die Hg -Ionenkonzentration nicht tief genug heruntergedrückt werden konnte, wenn die Verdünnung in besonders sorgfältig gereinigten Gefäßen ausgeführt wurde. Wir gingen in unseren Versuchen von einer 0.1 norm. KNO_3 -Lösung aus, die durch Auflösen von reinstem, mehrfach unkristallisiertem KNO_3 in doppelt destilliertem Wasser hergestellt wurden. In dieser Lösung hatte Quecksilber ein Potential von etwa 0.25 Volt; um die Hg -Ionenkonzentration in der Lösung zu vergrößern, setzten wir dieser kleine Mengen einer angesäuerten $Hg_2(NO_3)_2$ -Lösung hinzu; durch Zugabe kleiner Mengen einer KOH -Lösung konnte man dagegen die Hg -Ionenkonzentration weiter herunterdrücken. Die Potentiale des Hg in den Lösungen, die keine merklichen Mengen Hg -Salz enthielten, waren nicht ganz konstant, veränderten sich aber während der Zeit, die für die Bestimmung des Tropfengewichts notwendig war, doch nicht merklich. Wir haben diese Versuche mit verschiedenen Kapillarspitzen mehrmals und stets mit dem gleichen Resultat wiederholt, so dass wir uns hier auf die Wiedergabe einer Versuchsreihe beschränken können. Die in der Tabelle angeführten Gewichte von 10 Tropfen sind Mittelwerte aus je fünf Einzelbestimmungen, Tropfgeschwindigkeit 30 Tropfen pro Minute. Die unter „Zusammensetzung der Lösung“ angeführten Daten geben nur an, wie die Lösung hergestellt wurde, nicht aber die reelle Konzentration der Hg_2^{2+} - und OH^- -Ionen, da die Einflüsse von Luftsauerstoff und Kohlensäure nicht ausgeschaltet wurden.

Wie aus der Tabelle und aus Fig. 1 ersichtlich ist, steigt das Tropfengewicht in dem ganzen Intervall bei fallender Hg -Ionenkonzentration gleichmässig an und von einem Maximum ist nichts zu merken. Neben den Tropfengewichten sind auf Fig. 1 noch die mittels eines Kapillarelektrometers nach LIPPMANN-GOUY bestimmten Werte der Oberflächenspannung des Hg in einer 0.1 norm. KNO_3 -Lösung auf-

Zusammensetzung der Lösung				$\epsilon_{(Hg_2Cl_2)}$	Gewicht von 10 Tropfen
0.1	norm. KNO_3	+ $1.5 \cdot 10^{-4}$	norm. $Hg_2(NO_3)_2$	0.382	0.1370
0.1	"	+ $6 \cdot 10^{-5}$	"	0.367	0.1396
0.1	"	+ $8 \cdot 10^{-6}$	"	0.333	0.1435
0.1	"	+ $3 \cdot 10^{-6}$	"	0.297	0.1471
0.1	"	"	"	0.250	0.1503
0.1	"	+ $6 \cdot 10^{-6}$	" KOH	0.202	0.1545
0.1	"	+ $2 \cdot 10^{-5}$	"	0.089	0.1666
0.1	"	+ 10^{-4}	"	0.018	0.1720
0.1	"	+ $4 \cdot 10^{-4}$	"	-0.020	0.1764
0.1	"	+ $4 \cdot 10^{-3}$	"	-0.072	0.1801

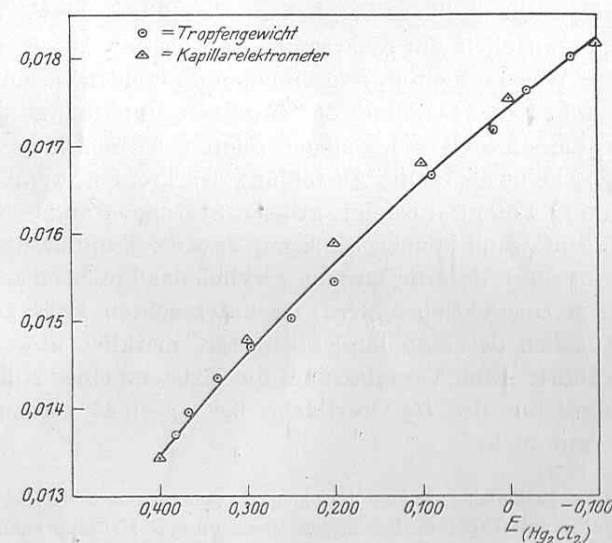


Fig. 1.

gezeichnet; beide Kurven wurden dabei durch geeignete Wahl des Massstabes der Oberflächenspannungen im Punkte $\epsilon_{(Hg_2Cl_2)} = 0.4$ zum Zusammenfallen gebracht. Wie ersichtlich, fallen unter diesen Bedingungen auch die übrigen Punkte nahezu auf eine Kurve; es scheint also für den Verlauf der Elektrokapillarkurve vollkommen belanglos zu sein, ob man die Hg -Ionenkonzentration durch chemische Mittel oder durch Polarisation variiert, ein Schluss, der übrigens schon von NERNST¹⁾ gezogen wurde.

¹⁾ NERNST, Z. Elektrochem. 4, 29. 1897.

Wir haben uns noch überzeugt, dass während des Tropfens im äusseren Stromkreise der Strom immer vom ruhenden zum tropfenden Quecksilber floss; eine Umkehr des Stromes wurde in diesem Intervall nie beobachtet. Die Stärke des Stromes nahm bei fallendem $\varepsilon_{(Hg_2Cl_2)}$ ab, wie es auch von der Theorie der kapillarelektischen Erscheinungen verlangt wird. — Schliesslich haben wir auch eine Anzahl von Messungen nach der Methode von BENNEWITZ und DELJANNIS ausgeführt, d. h. ohne eine leitende Verbindung zwischen ruhendem und tropfendem Quecksilber herzustellen, die beobachteten Tropfengewichte aber nicht mit dem Potential des ruhenden, sondern mit dem des tropfenden Quecksilbers verglichen. Letzteres wurde, wie oben angegeben, unmittelbar am Elektrometer abgelesen. Die Kurven, die wir auf diese Weise erhielten, zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve der Fig. 1, die Streuung der einzelnen Punkte war aber sehr gross, und die einzelnen Messungen zeigten beträchtliche Schwankungen. Es scheint als ob die Ausbildung der Tropfen, wenn sie nicht bei konstantem Potential erfolgt, grossen Störungen ausgesetzt ist.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Tropfmethode, wenn man nur dafür sorgt, dass die Tropfen wirklich das Potential annehmen, welches ihnen zugeschrieben wird, im untersuchten Falle zu keinen von den Angaben des Kapillarelektrometers merklich abweichenden Resultaten führt. Eine Veranlassung, die Existenz eines Nullpunktes der Ladungsdichte der Hg-Oberfläche bei $\varepsilon_H = 0.47^1)$ anzunehmen, besteht hiermit nicht.

¹⁾ Über die Bedeutung, welche diesem nach verschiedenen Methoden begründeten Nullpunkte von BILLITER-BENNEWITZ nach unserer Meinung zukommt, vgl. den zitierten Aufsatz von FRUMKIN.