

ACTA
PHYSICOCHEMICA
U.R.S.S.

EDITED BY RÉDIGÉ PAR HERAUSGEGEBEN VON

202
A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN,
I. GREBENŠČIKOV, N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH,
A. RAKOVSKY, E. SCHPOLSKY, N. SEMENOFF,
D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

Vol. II

1935

No 1

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

MOSCOW

MOSCOU

MOSKAU

THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL PRESS—ONTI

ACTA
PHYSICOCHEMICA

U.R.S.S.

Board of Editors

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN, I. GREBENŠČIKOV,
N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH (RABINOVITCH), A. RAKOVSKY,
N. SEMENOFF, D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

E. SCHPOLSKY, Editor

Permanent contributors

A. Balandin — Moscow, W. Chlopin — Leningrad, M. Dubinin — Moscow,
A. Dumanski — Woronesh, W. Finkelstein — Dnjepropetrowsk, J. Frenkel —
Leningrad, A. Frost — Leningrad, A. Grünberg — Leningrad, A. Joffé — Le-
ningrad, N. Isgarischew — Moscow, Iv. Kablukoff — Moscow, A. Kapustinsky —
Moscow, I. Kasarnowsky — Moscow, Wl. Kistiakowsky — Leningrad, N. Ko-
bosew — Moscow, V. Kondratjew — Leningrad, G. Kurdjumow — Dnjepro-
petrowsk, P. Lukirsky — Leningrad, A. Monossohn — Moscow, B. Nikolsky —
Leningrad, N. Peskow — Moscow, L. Pissarszewski — Dnjepropetrowsk, W. Plot-
nikow — Kiew, A. Predwoditelew — Moscow, M. Rabinowitsch — Leningrad,
P. Rehbinder — Moscow, S. Roginsky — Leningrad, G. Rumer — Moscow,
J. Shukoff — Leningrad, A. Schükarew (Sčukarev) — Charkow, S. Shchukarew —
Leningrad, W. Ssementschenko — Moscow, N. Stepanoff — Leningrad, J. Syr-
kin — Moscow, A. Terenin — Leningrad, M. Ussanowitsch — Tomsk, S. Wos-
nessensky — Moscow.

One volume comprises 6 issues.

Subscription price:

1 vol.— 6 parts 4.00 \$

1 part 1.00 \$

Orders will be entered receipt of the subscription fee.

All Manuscripts and proofs to be forwarded to Prof. E. Schpolsky, Editorial
Office „Acta Physicochimica U.R.S.S.“, Malaja Pirogovskaja, 1, Moscow 21.

1935

ACTA PHYSICOCHEMICA U. R. S. S.

VOL. II, No 1

Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche
gasförmig-flüssig.

VI. Teil. Eine neue Methode zur Messung der Potentialdifferenz
an ruhenden Oberflächen

Von M. Gerowitsch und A. Frumkin

Es wird eine Modifikation der Kenrick'schen Strahlmethode beschrieben, welche auf der Verwendung eines horizontalen Flüssigkeitsstrahles beruht, und gezeigt, dass diese Methode zur Messung des Potentialsprunges zwischen Luft und einer ruhenden Flüssigkeitsoberfläche geeignet ist. Die Resultate der Messungen nach dieser Methode werden mit den mittels einer radioaktiven Sonde erhaltenen verglichen und die Vorzüge und Nachteile der neuen Anordnung diskutiert. Die neue Methode wird zur Untersuchung der Potentialverteilung über der Oberfläche der Flüssigkeit verwendet.

In einer Arbeit des einen von uns¹ wurde gezeigt, dass zwischen den nach der Methode von Bichat und Blondlot und von Kenrick erhaltenen Werten der Potentialdifferenz Luft/Lösung einerseits und den nach der Methode der radioaktiven Sonde erhaltenen andererseits genügende Übereinstimmung besteht. Die Genauigkeit dieser Messungen war aber nicht gross und im Laufe einer Untersuchung über die Potentialsprünge an der Oberfläche sehr verdünnter Elektrolytlösungen, über die demnächst berichtet werden soll, erschien es uns wünschenswert, die Frage einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Die nach der Methode der radioaktiven Sonde ausgeführten Messungen ergaben nämlich im Konzentrationsgebiete zwischen 10^{-3} und 10^{-5} norm. Änderungen der Potentialdifferenz Gas/Lösung; es traten aber Zweifel auf, ob diese Effekte wirklich nur mit dem Bau der Oberfläche der Lösungen zusammenhängen und nicht von der Ionisation der Luft durch die radioaktive Substanz herrühren. Man könnte sich wohl vorstellen, dass die Ionisation, welche bei höheren Elektrolytkonzentrationen die Potentialdifferenz Gas/Lösung nicht beeinflusst,

¹ A. Frumkin und A. Donde, Z. physik. Chem., 123, 339 (1926).

bei niedrigeren Konzentrationen doch eine Fehlerquelle mit sich bringt, denn einer gleichen Zahl von Ladungen muss wegen des diffuseren Baues der Doppelschicht bei niedrigeren Konzentrationen ein grösserer Potentialsprung entsprechen. Wir standen daher vor der Aufgabe, die mittels der radioaktiven Sonde erhaltenen Werte nach einer anderen Methode zu prüfen. In diesem Falle konnten wir aber von der Kenrick'schen Methode in der üblichen Anordnung nicht Gebrauch machen, da die in fließenden Flüssigkeiten bei niedrigen Konzentrationen auftretenden Strömungspotentiale unterhalb 10^{-3} norm., wie in einer anderen Arbeit gezeigt werden soll, genaue Messungen nach dieser Methode schwierig machen².

Die Methode des Kondensators mit variabler Kapazität, sei es in der klassischen Ausführung, wie sie von Guyot³ verwendet wurde, oder in der neueren von Yamins und Zisman,⁴ schien uns zu schwer zu handhaben, und nach einigen Versuchen kamen wir auf eine Abänderung der Kenrick'schen Methode, welche zur Untersuchung von ruhenden Oberflächen geeignet erscheint. Die Beschreibung dieser Methode bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die Anordnung ist auf Fig. 1 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Flüssigkeitsoberfläche befand sich im Trichter A und

² Wir haben uns aber noch einmal vergewissert, dass die bei höheren Elektrolytkonzentrationen nach der Methode der radioaktiven Sonde erhaltenen Werte mit den nach der Kenrick'schen Methode erhaltenen übereinstimmen. Tabelle 1 enthält die Resultate der Messungen nach beiden Methoden mit HClO_4 -Lösungen und zwar die EMK ϵ der Kette

norm. $\text{KCl}|0,01 \text{ norm. KCl}|\text{Luft}|\text{HClO}_4\text{-Lösung}|\text{norm. KCl}$;
eine Korrektur auf Flüssigkeitspotentiale wurde nicht angebracht.

Tabelle 1

HClO_4 -Lösung	nach der Methode der radioaktiven Sonde	nach Kenrick
0,1 norm.	-14,0 mV	-14,0
0,5 norm.	-55,0 "	-56,0
1,0 norm.	-91,0 "	-94,0

Die Übereinstimmung ist gut. Die Resultate der Messungen nach der Kenrick'schen Methode wurden uns liebenswürdigerweise von Herrn S. Jofa zur Verfügung gestellt, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank ausdrücken möchten.

³ Guyot, Ann. Physik., (10), 2, 50 (1924).

⁴ Yamins und Zisman, J. chem. Physcs, 1, 656 (1933).

konnte nötigenfalls durch Überfließen gereinigt werden. Die Flüssigkeit im Trichter wurde mittels des Hebers B und des Zwischengefässes C über ein norm. Kalomelelement K_1 und ein Potentiometer (nicht abgebildet) geerdet. Bei Versuchen mit verdünnten Elektrolytlösungen ist während der Messung der Hahn T offen zu halten; dabei muss, darauf geachtet werden, dass die Flüssigkeiten in A und C

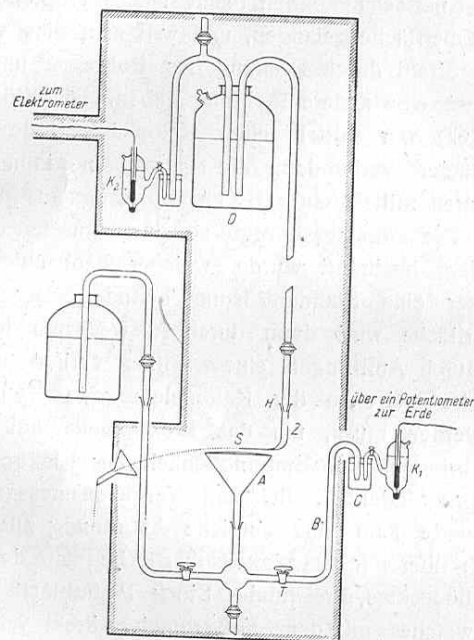


Fig. 1

sich auf dem gleichen Niveau befinden, da sonst im Heber B Strömungspotentiale auftreten können. Die Messung des Potentialsprunges Luft/Flüssigkeit geschah mittels des horizontalen Flüssigkeitsstrahles S, welcher ungefähr über der Mitte der Flüssigkeitsoberfläche im Trichter in einzelne Tropfen zerfiel. Es kam also dasselbe Prinzip des Wasserkollektors zur Verwendung wie in der Methode von Kenrick und Bichat und Blondlot. Der Strahl floss aus einer kapillaren Öffnung unter einem Drucke von etwa 110 cm Wassersäule heraus; der Durchmesser des Strahles in der Nähe der kapillaren Öffnung betrug 0,4 mm, der Abstand zwischen Ausflussöffnung und

Zerfallstelle ca. 35 mm, die Höhe des Strahles über der Oberfläche war normalerweise 2–3 mm und die Ausflussgeschwindigkeit der Flüssigkeit 14 cm³ pro Minute. Durch Versuche mit einer gefärbten Lösung in *D* haben wir uns vergewissert, dass keine Tröpfchen vom Strahle auf die Oberfläche der Flüssigkeit fallen. Dieses gilt aber nur solange der Strahl unter vollem Drucke fliesst; im Moment des Abstellens oder des Anlassens können leicht einige Tröpfchen auf die zu untersuchende Oberfläche gelangen, und will man dies vermeiden, so muss man dem Strahl durch Drehung des Rohres *Z* um das Schliffstück *H* zunächst eine andere Richtung geben. Die Flüssigkeit in *D* (0,01 norm. KCl) war mittels einer Kalomelektrode *K*₂ mit dem Binantenelektrometer verbunden; die ganze Anordnung sowie das Elektrometer waren mittels eines Faraday-Käfigs aus Messing-Drahtnetz geschützt. Die Messung erfolgte so, dass zunächst der Ausschlag des Elektrometers bestimmt wurde, welcher beobachtet wird, wenn sich im Trichter eine Standardlösung befindet. Der Zustand der Flüssigkeitsoberfläche wird dann durch Auswechseln der Lösung im Trichter oder durch Aufbringen eines Films variiert, und die EMK bestimmt, welche zwischen der Kalomelektrode *K*₁ und der Erde eingeschaltet werden muss, um das Elektrometer auf den früheren Ausschlag zu bringen. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug ca. 0,4 mV pro Skalenteil. Bei den Vergleichsmessungen mit der radioaktiven Sonde kam eine ähnliche Anordnung zur Verwendung, nur befand sich über der Flüssigkeitsoberfläche statt des Strahles ein mit Polonium bedecktes, kreisrundes Stück Platinblech von ca. 1 cm Durchmesser, welches mit dem Elektrometer direkt verbunden war⁵. Zur Prüfung der Methode wurden Messungen mit Äthyloleatschichten angestellt. Das Äthyloleat wurde auf die Oberfläche der Flüssigkeit im Trichter (0,01 norm. KCl) in Form einer Lösung in Petroläther aufgebracht, welche man aus einer Kapillarpipette tropfen liess. Wir machten von diesem etwas rohen Verfahren Gebrauch, da uns nur der Vergleich zweier Messmethoden interessierte. Die Resultate sind auf Fig. 2 aufgetragen. ϵ ist der Potentialsprung Luft/Lösung bezogen auf eine reine Oberfläche der 0,01 norm. KCl Lösung. Wie ersichtlich, besteht zwischen den Resultaten der beiden Messmethoden eine

⁵ Für die freundliche Herstellung der radioaktiven Sonden sind wir Herrn Prof. V. Chlopin (Leningrad, Radiuminstitut) zum grössten Dank verpflichtet.

gute Übereinstimmung; die mittels der radioaktiven Sonde gemessenen Werte liegen allerdings etwas höher, im Durchschnitt um ca. 1,5%. Die Ursache dieser kleinen Abweichung haben wir nicht näher untersucht. Vielleicht erzeugt der Strahl eine schwache Luftströmung, welche die Schicht etwas wegbläst.

Weiterhin wurde die Strahlmethode zur Kontrolle der früher mit verdünnten Elektrolytlösungen erhaltenen Werte verwendet. Mit einer

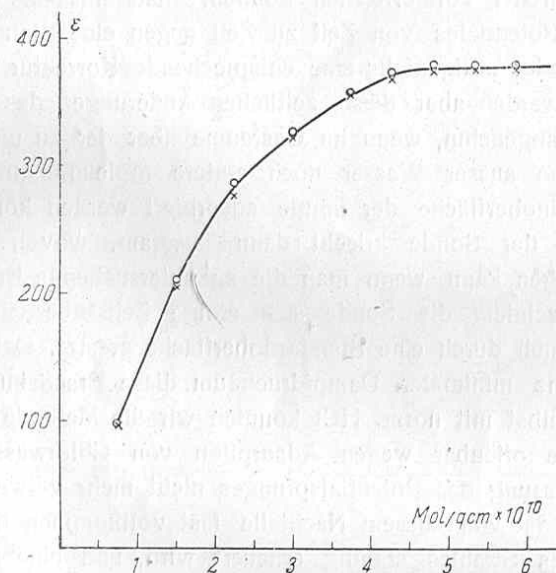


Fig. 2

Potentiale von Äthyloleatschichten. x x x—horizontaler Strahl;
o o o—radioaktive Sonde.

Probe destillierten Wassers, welche mit der radioaktiven Sonde einen ϵ -Wert von $-19,2$ mV (gegen 0,01 norm. KCl gemessen) ergab, fanden wir nach der Strahlmethode $\epsilon = -19,7$; mit einer anderen Probe ergaben beide Methoden übereinstimmend $\epsilon = -21,6$. Über Einzelheiten dieser Messungen soll in einer späteren Arbeit ausführlich berichtet werden.

Es folgt aus diesen Daten, dass die Ionisation der Luft auch im Falle der verdünntesten Lösungen keinen Einfluss auf den Potentialsprung Luft/Lösung ausübt. Der Hauptgrund, weshalb wir nach einem von der Methode der radioaktiven Sonde verschiedenen Messverfahren

gesucht haben, fällt dadurch weg. Die Methode des horizontalen Strahles hat aber doch bestimmte Vorteile, die ihr ein gewisses Anwendungsgebiet sichern. Der wesentlichste Vorteil ist die Konstanz und die absolute Reproduzierbarkeit des Eigenpotentials der Sonde. Bei längeren Messreihen mit einer radioaktiven Sonde muss man immer darauf achten, dass der Potentialsprung Luft/Sonde nicht ganz konstant bleibt, sondern unregelmässigen zeitlichen Schwankungen unterliegt, die 1-2 hundertstel Volt erreichen können. Man muss also die Konstanz dieses Potentials von Zeit zu Zeit gegen eine Standardlösung kontrollieren oder nötigenfalls eine entsprechende Korrektur anbringen. Insbesondere werden aber diese zeitlichen Änderungen des Potentials der Sonde unangenehm, wenn im Gasraume über der zu untersuchenden Oberfläche ausser Wasser noch andere Moleküle auftreten, die von der Platinoberfläche der Sonde adsorbiert werden können. Das Eigenpotential der Sonde kriecht dann langsam, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeitsoberfläche, nachdem die Sonde sich einige Zeit über ihr befand, möglichst schnell durch eine Standardoberfläche ersetzt. Dabei genügt schon ein ganz minimaler Dampfdruck um diese Erscheinungen hervorzurufen. Selbst mit norm. HCl konnten wir die Methode der radioaktiven Sonde offenbar wegen Adsorption von Chlorwasserstoff an Platin zur Messung des Potentialsprunges nicht mehr verwenden. Die Strahlmethode ist von diesem Nachteile fast vollkommen frei, da die Oberfläche des Strahles ständig erneuert wird, und eine adsorbierte Schicht sich erst bei verhältnismässig hohen Dampfdrucken der adsorbierten Substanz ausbilden kann.

Misst man die Veränderung des Potentialsprunges an der Oberfläche der Flüssigkeit im Trichter, wie hier beschrieben wurde, durch Einschalten einer kompensierenden Potentialdifferenz zwischen Erde und Flüssigkeit, so ist das Messresultat von dem Abstände zwischen dem Strahle und der Flüssigkeitsoberfläche selbstverständlich unabhängig. Dagegen ändern sich die direkt abgelesenen Angaben des Elektrometers merklich, wenn man bei gegebener Flüssigkeitsoberfläche die Höhe des Strahles variiert.

Wir haben diese Verhältnisse etwas näher untersucht; die Resultate sind in Fig. 3 aufgezeichnet. Die Flüssigkeit im Trichter und in *D* war 0,01 norm. KCl. Zunächst liessen wir den Strahl direkt in die Lösung im Trichter fliessen, stellten also eine flüssige Verbindung

her. Das Elektrometer war in diesem Falle durch eine symmetrische Kette zur Erde abgeleitet und sein Ausschlag gab die Lage des Nullpunktes des Potentials an. Durch Einschalten einer bestimmten Potentialdifferenz zwischen der Kalomelektrode K_1 und der Erde ermittelten wir die Empfindlichkeit des Elektrometers ω (in Skalenteilen pro Millivolt). Der Strahl wurde dann von der Oberfläche der Lösung abgetrennt und auf eine bestimmte Höhe eingestellt. Es

sei a der Elektrometerausschlag, den man unter diesen Bedingungen ohne Einschalten einer EMK zwischen K_1 und Erde beobachtet, ω' die Änderung von a pro mV eingeschalteter EMK und h der Abstand (in mm) zwischen dem Mittelpunkt des Strahles in der Nähe des Punktes, wo er in Tropfen zerfällt und der Oberfläche der Lösung im

Trichter. Dann gibt $\varepsilon = \frac{a}{\omega}$ das Potential an, welches das Elektrometer bei einer bestimmten Höhe des Strahles annimmt, während das Ver-

hältnis $\frac{\omega'}{\omega}$ anzeigt, welcher Bruchteil der an die Flüssigkeitsoberfläche im Trichter angelegten EMK durch den Strahl auf das Elektrometer übertragen wird. Wie Fig. 3 zeigt, ändern sich die Grössen ε und $\frac{\omega'}{\omega}$ im untersuchten Bereiche angenähert linear mit h . Die ε , h -Gerade schneidet die Ordinatenachse im Nullpunkte. Mit anderen Worten, bei Annäherung des Strahles an die Flüssigkeitsoberfläche verschwindet der Potentialsprung in der Kette:

Flüssigkeit im Trichter |Luft| Strahl.

Daraus folgt, dass die Potentialsprünge an einer ruhenden Oberfläche und an einer sich schnell erneuernden im Falle von 0,01 norm. KCl mit

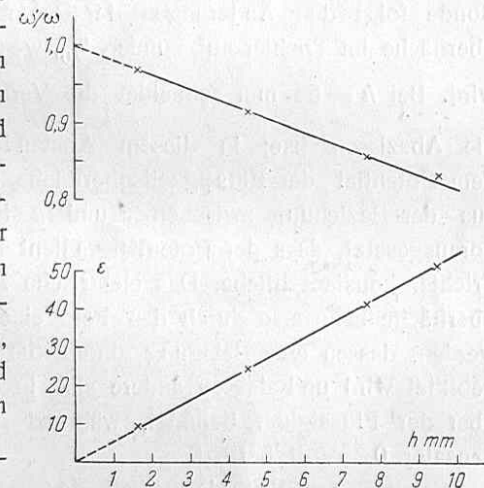


Fig. 3
Abhängigkeit des Potentials und der Empfindlichkeit
von der Höhe des Strahles.

einer Genauigkeit von ca. 1 mV gleich sind. Aus der Ausflussgeschwindigkeit und den Dimensionen des Strahles kann man leicht berechnen, dass das Alter der Oberfläche an der Stelle, wo der Strahl in Tropfen zerfällt, ca. 0,02 sek ist; hier wird die Oberfläche durch Tropfenbildung noch schnell gedehnt. Es ist bemerkenswert, dass das statische Oberflächenpotential sich trotzdem vollständig ausbildet. Die Verlängerung der $\frac{\omega'}{\omega}$, h -Geraden schneidet die Ordinatenachse bei $\frac{\omega'}{\omega} = 1$, d. h. die Sonde folgt den Änderungen der Potentialdifferenz der Flüssigkeitsoberfläche im Trichter auf hundert %, wenn der Abstand klein genug wird. Bei $h = 54$ mm schneidet die Verlängerung der $\frac{\omega'}{\omega}$, h -Geraden die Abszissenachse; in diesem Abstände sollte das Potential von dem Potential der Flüssigkeitsoberfläche unabhängig und zwar, wie aus der Beziehung zwischen ε und h folgt, gleich 0,3 V werden, vorausgesetzt, dass der Potentialgradient im ganzen Raume über dem Trichter konstant bliebe. Das elektrische Feld über der Flüssigkeitsoberfläche kann also durch das Feld eines Kondensators approximiert werden, dessen eine Belegung durch die Oberfläche der Flüssigkeit gebildet wird und dessen andere sich in einem Abstände von 54 mm über der Flüssigkeit befindet, während der Potentialabfall im Kondensator 0,3 Volt beträgt.

Wegen der Veränderlichkeit des Potentials mit der Höhe des Strahles ist bei vergleichenden Messungen darauf zu achten, dass der Abstand zwischen Strahl und Flüssigkeitsoberfläche innerhalb ca. 0,1 mm konstant bleibt. Da die Empfindlichkeit der Anordnung bei wachsendem Abstände ziemlich schnell abnimmt, ist es vorteilhaft, die Messungen bei einem möglichst kleinen Abstände zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Strahl auszuführen (praktisch ca. 2 mm). Letzterer Umstand ist um so mehr von Bedeutung, als in demselben Masse, in dem die Beeinflussung des Potentials der Sonde durch das Potential der Flüssigkeitsoberfläche abnimmt, der Einfluss des Potentials der Wände des Käfigs und der Glasteile der Apparatur zunimmt. Da diese Potentialwerte zeitlichen Schwankungen unterliegen, treten bei grösseren Abständen unregelmässige Schwankungen des Potentials des Strahles auf, welche die Verwendung der Methode unmöglich machen.

Elektrochemisches Laboratorium
der Universität,
Moskau.

Eingegangen am
7. Februar 1935.

Orders to be placed with:

U. S. S. R.

Mezhdunarodnaya Kniga.
Moscow, Kuznetski Most, 18 (Current Account № 263.
State Bank of the USSR. Moscow, Neglinnaya 12).

U. S. A.

Amkniga Corporation.
258 Fifth Avenue, New York, N. Y.

England

Knige Ltd.
Bush House, Aldwych, London, W. C. 2.

Deutschland

Kniga.
Buch- und Lehrmittelges, m. b. H.
Berlin, W. 35, Kurfürstenstr. 33.
Postscheckkonto Berlin 12610.

France

Représentation Commerciale de l'USSR.
Section des Livres. 25, Rue de la Ville
l'Evêque, 25, Paris VIII-e.

Č. S. R.

Obchodni Zastupitelstvi SSSR v Československu.
Lützowova, 21 Praha, 11.
Postčeckonto 33510.
Nakladatelstvi Melantrich, A. G.
Abt. Buchverlag.
Husova ul. 20. Praha, Smichov.

Polska

Gebethner & Wolff, Filja 1.
Krakowskie Przedm. 15 Warszawa.

Latvia

Valters & Rapa, A. G.
Opernplatz, II Riga.

Lietuva

„Mokslo“ Knygynas.
Laisves Aleja, 26. Kaunas.