

## Zur Theorie der Elektrokapillarität. II.

Von

A. Frumkin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 22.)

Ein Quecksilbertropfen befinde sich im Gleichgewichte mit einer Lösung beliebiger Zusammensetzung. Die Spannung der Trennungsfläche wollen wir mit  $\gamma$ , das thermodynamische Potential der Quecksilberionen in der Lösung mit  $\mu_{Hg_2^{2+}}$ , die thermodynamischen Potentiale und Oberflächendichten der übrigen unabhängigen Bestandteile der Lösung entsprechend mit  $\mu_1, \mu_2 \dots$  und  $\Gamma_1, \Gamma_2 \dots$  bezeichnen. Es sei weiterhin  $\Gamma_{Hg_2^{2+}}$  die Menge Quecksilberionen, die der Lösung zugeführt werden müssen, wenn bei einer eine Einheit betragenden Vergrößerung der Quecksilberoberfläche  $\mu_{Hg_2^{2+}}$  konstant bleiben soll. Dann gilt nach Gibbs<sup>1)</sup>:

$$d\gamma = -\Gamma_{Hg_2^{2+}} d\mu_{Hg_2^{2+}} - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (1)$$

Bezeichnen wir jetzt mit  $\varphi$  die P. D. Lösung | Quecksilber, so haben wir

$$d\varphi = -\frac{1}{2F} d\mu_{Hg_2^{2+}} \quad (2)$$

und

$$d\gamma = 2\Gamma_{Hg_2^{2+}} F d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i.$$

Nun ist  $2\Gamma_{Hg_2^{2+}} F$  die mit einer  $\Gamma_{Hg_2^{2+}}$  gleichen Menge Quecksilber-

<sup>1)</sup> Gibbs, Thermodynamische Studien, Gleichung (508).

<sup>2)</sup> Nach van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 385 (1902) wäre in Gleichung (2) noch ein die Oberflächenenergie berücksichtigendes Zusatzglied einzuführen. Es ist aber leicht zu zeigen, dass Gleichung (2) auch bei Berücksichtigung der Oberflächenenergie allgemein gilt.

ionen verbundene Elektrizitätsmenge; bezeichnen wir sie mit  $E$ , so bekommen wir schliesslich

$$d\gamma = Ed\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i. \quad (3)$$

Wir wollen jetzt einige Sonderfälle dieser allgemeinen Gleichung getrennt betrachten.

### 1. Die Lippmann-Helmholtzsche Differentialgleichung.

Polarisieren wir einen Quecksilbertropfen in einer Lösung, in der die Konzentration der Quecksilberionen sehr klein ist im Vergleich zu den Konzentrationen der übrigen Bestandteile, so dass man annehmen kann, dass sämtliche  $\mu_i$  von  $\varphi$  unabhängig sind, so reduziert sich Gleichung (3) auf

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = E, \quad (4)$$

die bekannte Gleichung von Lippmann.

Die Exaktheit dieser rein thermodynamischen Gleichung ist von verschiedenen Seiten, insbesondere für den Fall der sogenannten „anormalen“ Elektrokapillarkurven, angezweifelt worden; wir wollen sie an der Hand des vorhandenen experimentellen Materials prüfen. Eine solche Prüfung kann nach vier verschiedenen Methoden ausgeführt werden.

#### a) Direkte Messung der Grössen $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ und $E$ .

Lippmann<sup>1)</sup> und Quincke<sup>2)</sup> führten vereinzelte Messungen der Grösse  $E$  aus, ohne aber die erhaltenen Werte mit den entsprechenden  $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ -Werten zu vergleichen. Eine Reihe solcher

Messungen an verschiedenen Lösungen ist von mir ausgeführt worden. Die Bestimmung der Grösse  $E$  geschah mittels des auf Fig. 1 abgebildeten einfachen Apparates. Die Drähte  $\beta\beta$  waren durch ein Galvanometer kurz geschlossen. Brachte man durch Heben des Reservoirs  $A$  das Quecksilber in der Kapillarspitze  $a$  zum Austropfen, so floss durch das Galvanometer ein Strom  $i$ . Bezeichnen wir die Zahl der aus der Kapillarspitze pro Sekunde austretenden Tropfen mit  $N$ , das Gewicht eines Tropfens mit  $p$ , die Dichte

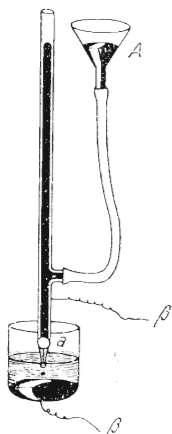


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Lippmann, Pogg. Ann. **149**, 546 (1873).

<sup>2)</sup> Quincke, Pogg. Ann. **153**, 161 (1874).

des Quecksilbers mit  $d$ , so ist die sich pro Zeiteinheit bildende Oberfläche  $s$

$$\pi^{\frac{1}{3}} \left( \frac{6}{d} \right)^{\frac{2}{3}} N p^{\frac{2}{3}} = 0.851 N p^{\frac{2}{3}}$$

gleich und

$$E = \frac{i}{s}.$$

Voraussetzung ist dabei, dass der Konzentrationsausgleich durch den Strom reversibel erfolgt, dass also die Diffusion nicht störend mitspielt. Um dieses zu verwirklichen, wurde die Leitfähigkeit der Lösungen möglichst gross (Konzentration nicht unter normal), der Abstand zwischen der Kapillarspitze  $a$  und dem unteren Quecksilbermeniskus möglichst klein und die Konzentration der Quecksilberionen in der Lösung möglichst niedrig gewählt. Unter diesen Bedingungen ergab sich in der Tat eine Proportionalität zwischen den Grössen  $i$  und  $s$ , wie sie die Theorie verlangt, wenn der Berechnung der konstante Endwert der Stromstärke, der sich je nach der Tropfgeschwindigkeit, nach einigen Minuten oder Stunden einstellte, zugrunde gelegt wurde. Die Initialwerte von  $i$  waren durchweg erheblich grösser, ich konnte aber den Grund dieser merkwürdigen Erscheinung nicht feststellen. Die

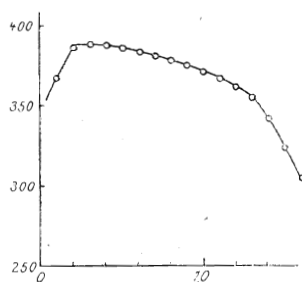


Fig. 2.

Bestimmung der Grösse  $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$  geschah mittels eines empfindlichen Kapillarelektrometers nach Gouy<sup>1)</sup>, dessen unpolarisierbare Quecksilberelektrode sich in der untersuchten Lösung selbst befand. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten  $E$ -Werten ist durchweg befriedigend, auch im Falle der  $KJ$ -Lösung, die eine „anomale“ Elektrokapillarkurve mit einem nach rechts (d. h. in der Richtung grösserer  $\varphi$ -Werte) verschobenen Maximum hat.

Wie Gouy<sup>2)</sup> zuerst gezeigt hat, kann man, wenn man der Lösung adsorbierbare organische Substanzen zusetzt, auch Elektrokapillarkurven bekommen, deren Maximum nach links verschoben ist. Eine solche Kurve (norm.  $NaCl$  + Dimethyläthylkarbinol) ist in Fig. 2 angegeben. Nimmt man anstatt norm.  $NaCl$  norm.  $KOH$ , so wird wegen der

1) Gouy, Ann. Chim. Phys. (7) 29, 145 (1903).

2) Gouy, Ann. Chim. Phys. (8) 8, 291; 9, 75 (1906).

Tabelle 1.

2 norm.  $H_2SO_4$  mit  $Hg_2SO_4$  gesättigt.  $t = 20^\circ$ .

$N$	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
0.472	4.61	1.11	0.44	40
1.61	4.32	3.63	1.40	39
4.87	23.1	33.6	13.2	39
20.2	13.2	96.0	37.8	39

$$E(\text{beob.}) = 39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

$\varphi$	$\gamma$
-0.030	276.8
-0.020	282.5
-0.010	287.3
0.000	291.3
0.010	295.1
0.020	298.7
0.040	305.2

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{295.1 - 287.3}{0.020} = 390 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$$

$$E(\text{ber.}) = 39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

norm.  $NaCl$  mit  $Hg_2Cl_2$  gesättigt.  $t = 20^\circ$ .

$N$	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
0.493	4.62	1.16	0.53	46
0.793	4.43	1.82	0.80	44
1.47	4.71	3.51	1.60	46
2.27	2.78	3.80	1.78	47
2.38	4.52	5.51	2.6	47
3.12	5.53	8.30	3.9	47
1.70	30.5	14.0	6.5	47
2.70	17.2	15.3	7.2	47
2.15	94.6	38.3	20.0	52

$$E(\text{beob.}) = 47 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

$\varphi$	$\gamma$
-0.01	344.8
0.00	350.2
0.01	354.8
0.02	358.5
0.03	361.8
0.04	364.7

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{354.8 - 344.8}{0.020} = 500 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$$

$$E(\text{ber.}) = 50 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

norm.  $KOH$  gesättigt mit  $HgO$  (frisch gefällt).  $t = 20^\circ$ .

$N$	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
1.14	4.82	2.67	0.50	19
2.04	5.98	5.71	0.90	16
1.40	36.3	13.1	2.3	18
2.19	21.8	14.5	2.0	14

$$E(\text{beob.}) = 17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

$\varphi$	$\gamma$	$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{410 \cdot 1 - 408 \cdot 2 - \frac{1}{2}(411 \cdot 6 - 2 \cdot 410 \cdot 1 + 408 \cdot 2)}{0.010}$
0.000	408.2	$= 210 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$ $E(\text{ber.}) = 21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$
0.010	410.1	
0.020	411.6	
0.030	412.8	
0.040	413.8	

norm.  $KNO_3 + 0.01$  norm.  $KJ$  mit  $Hg_2J_2$  gesättigt<sup>1)</sup>.  $t = 13^\circ$ .

$N$	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
0.413	4.50	0.956	0.86	90
1.30	4.30	2.92	2.49	85
3.05	3.92	6.43	5.90	92
8.13	21.0	52.5	48.1	92

$$E(\text{beob.}) = 90 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

$\varphi$	$\gamma$	$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{353.4 - 279.9 - \frac{1}{2}(392.7 - 2 \cdot 353.4 + 279.9)}{0.100}$
0.000	279.9	$= 906 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$ Kontrollbestimmung mit einem Ostwaldschen Kapillarelektrometer: $\Delta \varphi = 0.002$ ; $\Delta \gamma = 1.64$ ; $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = 820 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$
0.100	353.4	
0.200	392.7	
0.300	409.9	

$$E(\text{ber., Mittelwert}) = 86 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

<sup>1)</sup> Mit norm.  $KJ$  ist wegen des hohen Gehaltes an  $K_2HgJ_4$  in der an  $Hg_2J_2$  gesättigten Lösung starke Depolarisation nicht zu vermeiden. Mit einer Lösung von der angegebenen Zusammensetzung fällt diese Schwierigkeit weg, die Bestimmung der  $\gamma$ -Werte wird aber wegen der mit dem geringen Gehalte an aktiver Substanz zusammenhängenden schlechten Beweglichkeit des Quecksilbermeniskus etwas unexakt. Über  $KJ$ -Lösungen vgl. auch die im Original mir leider nicht zugängliche Arbeit von Polara, Chem. Zentralbl. III, 313 (1919).

extrem kleinen Löslichkeit von  $HgO$  der Nullpunkt der Kurve in das anomale Gebiet versetzt. Man bekommt eine Kurve, wie sie in Fig. 3 abgebildet ist (norm.  $KOH$  mit Äther gesättigt). Es schien mir besonders interessant, die Gültigkeit der Gleichung (4) an einer solchen Lösung zu prüfen. Die ersten Versuche scheiterten aber daran, dass

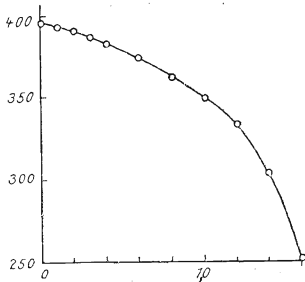


Fig. 3.

das Quecksilberoxyd in der alkalischen Flüssigkeit von den organischen Substanzen reduziert wurde, was zu unkontrollierbaren Schwankungen der P. D. Lösung | Quecksilber führte. Nur mit sorgfältig gereinigtem und frisch destilliertem Äther gelang es, eine einigermaßen exakte Bestimmung der Grösse  $E$  durchzuführen, aber auch in diesem Falle musste man, um konstante  $i$ -Werte zu erhalten,  $s$  möglichst gross machen, indem man das Quecksilber aus der Kapillarspitze in einem Strahle in die Lösung fließen liess.

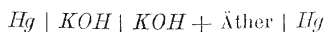
Da die einzelnen Tröpfchen bei dieser Versuchsanordnung selbstverständlich nicht gezählt werden konnten, so wurde die Tropfelektrode vor jedem Versuche kalibriert, indem man sie, unter möglichster Beibehaltung aller Versuchsbedingungen, in einer Lösung mit einem bekannten  $E$ -Werte spielen liess und aus den beobachteten  $i$ -Werten die Grösse von  $s$  berechnete. Kontrollversuche mit verschiedenen Lösungen zeigten die Brauchbarkeit dieser Methode.

norm.  $KOH$  gesättigt mit  $(C_2H_5)_2O$  und  $HgO$ .

$s$	$10^6 i$	$10^6 E$
1.5	— 2.06	— 1.4
1.7	— 2.18	— 1.3
3.0	— 3.97	— 1.3
3.9	— 5.3	— 1.3
9.7	— 11.0	— 1.1
35	— 39	— 1.1

$$E(\text{beob.}) = -1.3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{qcm}} \quad 1)$$

1) Gibt man also zu einer mit  $HgO$  gesättigten  $KOH$ -Lösung Äther zu, so ändert sich das Zeichen des Tropfelektrodenstromes. Die  $Hg_2^{2+}$ -Ionenkonzentration bleibt aber dabei konstant, wovon man sich leicht durch eine Messung der EMK der Kette



überzeugen kann. Dieses ist ein hübsches Gegenstück zum bekannten Umschlage des Tropfelektrodenstroms, der durch einen kleinen Zusatz von  $KCN$  bewirkt wird. Im

$\varphi$	$\gamma$	
0.000	395.5	$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{395.2 - 395.5}{0.020} = -15 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$
0.020	395.2	
0.040	394.8	$E(\text{ber.}) = -1.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{qcm}}$
0.060	394.3	
0.080	393.8	
0.100	393.3	
0.200	390.7	

Die endgültigen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

	$10^6 E(\text{beob.})$	$10^6 E(\text{ber.})$
norm. $\text{NaCl}$ mit $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ gesättigt . . . . .	47	50
norm. $\text{KOH}$ mit $\text{HgO}$ gesättigt . . . . .	17	21
2 norm. $\text{H}_2\text{SO}_4$ mit $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ gesättigt . . . . .	39	39
norm. $\text{KNO}_3 + 0.01$ norm. $\text{KJ}$ mit $\text{Hg}_2\text{J}_2$ gesättigt . . . . .	90	86
norm. $\text{KOH} + (\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{O}$ mit $\text{HgO}$ gesättigt . . . . .	-1.3	-15.

### b) Nulllösungen.

Ist die Konzentration der Quecksilberionen in einer Lösung so gewählt, dass  $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$  für einen unpolarisierten Quecksilbermeniskus gleich Null ist, so muss nach (4) auch die Grösse  $E$  verschwinden. Eine Vergrößerung der Quecksilberoberfläche ruft in einer solchen Lösung keine Konzentrationsveränderung hervor, diese ist also eine „Nulllösung“ im Sinne von Nernst und Palmaer<sup>1)</sup>. Solche Lösungen sind von Smith und Moss<sup>2)</sup> untersucht worden, die in der Tat feststellen konnten, dass in Nulllösungen die maximale Oberflächenspannung einer unpolarisierten Quecksilberoberfläche zukommt, auch dann, wenn die Lösung  $\text{KJ}$  und  $\text{KCN}$  enthielt, also eine „anomale“ Elektrokapillar-

ersten Falle bleibt die  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionenkonzentration konstant, es ändert sich aber die „kapillarelektrische“ Lösungstension (siehe weiter unten), im zweiten Falle wird diese nicht verändert, die Konzentration der  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen wird aber stark herabgedrückt.

<sup>1)</sup> Nernst und Palmaer, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 754 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 129 (1907).

<sup>2)</sup> Smith und Moss, Phil. Mag. (6) **15**, 478 (1908).

kurve besass. Merkwürdigerweise haben Smith und Moss aus ihren Versuchen den fast selbstverständlichen Schluss von der Allgemeingültigkeit der Gleichung (4) nicht gezogen.

### c) Tropfelektroden.

Vergrössert man die Oberfläche einer isolierten Quecksilbermasse, so ist

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} = \frac{E}{A},$$

wo  $A$  die jeweilige Kapazität des Systems bezeichnet. Es haben also nach (4) die Grössen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$$

das gleiche Zeichen und es strebt das Potential einer isolierten Quecksilbermasse bei Oberflächenvergrösserung dem Maximumwerte der Elektrokapillarkurve zu; bekanntlich hat Paschen die Bedingungen angegeben, unter deren Beibehaltung dieser Wert von der Tropfelektrode auch praktisch erreicht wird. Die Messungen von Paschen<sup>1)</sup>, G. Meyer<sup>2)</sup> und Smith und Moss<sup>3)</sup> haben dann auch gezeigt, dass das Potential der Tropfelektrode dem Maximum der Elektrokapillarkurve tatsächlich entspricht, und, was besonders wichtig ist, dass diese Übereinstimmung auch in dem Falle bestehen bleibt, wenn das Maximum durch kapillaraktive anorganische Elektrolyte verschoben ist. Dieses Resultat, dass nach den Messungen von Krumreich<sup>4)</sup> auch auf alkoholisch wässrige Lösungen ausgedehnt werden kann, folgt also unmittelbar aus der Allgemeingültigkeit der Gleichung (4). Um zu zeigen, dass es unabhängig von jeder spezielleren, für den Fall der anorganischen aktiven Elektrolyte ausgebildeten Theorie gilt, habe ich diese Messungen noch auf anomale, organische Stoffe enthaltende Lösungen ausgedehnt; auch einige nicht wässrige Lösungen sind von mir untersucht worden. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben, unter I die Potentiale der Ketten  $Hg | \text{norm. } KCl, Hg_2Cl_2 | \text{Lösung} | \text{Tropfelektrode}$ , unter II die Werte von  $\varphi_{\text{max.}}$ , ebenfalls gegen eine norm.-Kalomel-elektrode gemessen.

1) Paschen, Wied. Ann. **43**, 585 (1891).

2) G. Meyer, Wied. Ann. **56**, 680 (1895).

3) Smith und Moss, loc. cit.

4) Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 622 (1913).



Tabelle 3.

	I	II
norm. $Na_2SO_4$ mit Paraldehyd gesättigt . . . . .	0.065	0.050
norm. $NaCl$ mit Paraldehyd gesättigt . . . . .	0.216	0.225
norm. $NaCl$ mit Äthylacetat gesättigt . . . . .	0.259	0.257
norm. $NaCl$ mit Isoamylalkohol gesättigt . . . . .	0.315	0.307
0.76 norm. $N(C_2H_5)_4Cl$ . . . . .	0.395	0.426
0.25 norm. $HCl$ mit Metachloranilin gesättigt . . . . .	0.582	0.612
norm. $NaCl$ + Pyrogallol ( $M$ ) . . . . .	0.770	0.809
0.5 norm. $KCN$ + Pyrogallol ( $M$ ) . . . . .	0.889	0.900

Äthylalkoholische Lösungen (gegen die Elektrode  $Ag$  | 0.01 norm.  $AgNO_3$  in  $C_2H_5OH$  gemessen):

	Tropfelektrode	Maximumwert
0.2 norm. $NH_4NO_3$ . . . . .	0.809	0.85
norm. $LiCl$ . . . . .	0.911	0.95
norm. $NaJ$ . . . . .	1.201	1.24

#### d) Polarisationskapazität der Quecksilberoberfläche.

Diese ist nach Gleichung (4) bekanntlich  $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$  gleich, ihre experimentelle Bestimmung gibt also die Möglichkeit Gleichung (4) zu prüfen. Messungen der Grösse  $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$  sind insbesondere von Krüger<sup>1)</sup> ausgeführt worden, welcher für Potentiale, die dem absteigenden Aste der Elektrokapillarkurve entsprechen, in seiner ersten Arbeit um 7—10 mf. pro qcm liegende  $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ -Werte, in einer späteren aber einen 13 mf. pro qcm gleichen Wert angibt. Weiterhin berechnet Krüger nach der Methode der kleinsten Quadrate den Wert von  $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$  aus der Elektrokapillarkurve, indem er annimmt, diese sei eine exakte Parabel und kommt zu der Zahl 27 mf./qcm, die sich im Widerspruche mit den Beobachtungsergebnissen befindet. Krügers Schlussweise ist aber unstatthaft, denn die Grösse  $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$  hat längs der Elektrokapillarkurve,

<sup>1)</sup> Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 1 (1903); Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 620 (1913).

wie Gouy<sup>1)</sup> gezeigt hat, einen starken Gang; für den absteigenden Ast bekommt Gouy Werte, die um 17—18 mf./qcm liegen. Ich konnte Gouys Resultate nur bestätigen, indem ich bei möglichst genauen Messungen an Lösungen von norm.  $NaCl$ , norm.  $LiCl$  und norm.  $MgSO_4$  für  $\varphi$ -Werte, die zwischen 0.9 und 1.6 Volt (gegen  $Hg |$  norm.  $KCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ) lagen,  $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$ -Werte, die um 17 mf./qcm schwankten, fand. Berechnet man übrigens die Grösse  $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$  aus den Zahlen von Krüger und Krumreich von Punkt zu Punkt, so findet man einen ähnlichen Gang, wie ihn Gouy beobachtet hat, und für den absteigenden Ast Werte von etwa 19 mf./qcm. Die Diskrepanz zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Polarisationskapazität ist also nicht gross und wohl auf die Unsicherheit der beobachteten Werte zurückführbar.

Wir wollen jetzt auf die Bedeutung der Grösse  $E$  etwas näher eingehen. Die Menge Quecksilbersalz, die aus der Lösung bei Oberflächenvergrösserung verschwindet, ist der Menge gleich, die zur Ladung der neugebildeten Oberfläche dient, vergrössert um die Menge, die an dieser einfach adsorbiert wird. Bezeichnet man also die Dichte der Ladung der Quecksilberoberfläche mit  $\varepsilon$ , die adsorbierte Menge Quecksilbersalz in Grammolen pro qcm mit  $\alpha$ , so ist

$$E = \varepsilon + 2 \alpha F. \quad (5)$$

Krüger<sup>2)</sup> hat versucht durch den Einfluss des Gliedes  $2 \alpha F$  die Anomalien der Elektrokapillarkurven zu erklären. Krügers Theorie stösst aber bei rechnerischer Durchführung auf unüberwindliche Schwierigkeiten. So ist z. B. bei einer Polarisation von 0.53 Volt (gegen  $Hg |$  norm.  $KCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ) die Oberflächenspannung von Quecksilber in 0.1 norm.  $KJ$  verglichen mit Quecksilber in 0.1 norm.  $KNO_3$  um 5.4 % erniedrigt. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist aber bei dieser Polarisation die Konzentration von  $HgJ_2$  in der 0.1 norm.  $KJ$ -Lösung etwa  $3 \cdot 10^{-12}$  normal. Es erscheint somit wohl unmöglich, durch die Adsorption von  $HgJ_2$  die Erniedrigung der Oberflächenspannung zu erklären. Allgemein muss man folgendes bemerken. Um Depolarisation zu vermeiden, füllen wir das Kapillarelektrometer nur mit solchen Lösungen, deren Quecksilbergehalt  $10^{-2}$  norm. sicherlich nicht übersteigt. Bei einer kathodischen Polarisation von nur 0.10 wird dieser Gehalt also unter  $10^{-5}$  norm. herabgedrückt und unter diesen Um-

1) Gouy, Ann. Chim. Phys. (7) **29**, 230 (1903).

2) Krüger, Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1904, S. 33.

ständen können wir den Einfluss des Gliedes  $2\alpha F$  einfach vernachlässigen und Gleichung (4) in der Helmholtz'schen Form schreiben<sup>1)</sup>:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \epsilon. \quad (6)$$

Wie Gouy<sup>2)</sup> gezeigt hat, genügt Gleichung (6) auch vollkommen zur Deutung der in verschiedenen Lösungen beobachteten Elektrokapillarkurven. Darauf soll aber hier nicht näher eingegangen werden.

## 2. Adsorptionserscheinungen.

Wir wollen jetzt auf die allgemeine Gleichung (3) zurückkommen

$$d\gamma = \epsilon d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i,$$

indem wir zunächst annehmen, die Lösung enthalte ausser Quecksilberionen nur noch einen Elektrolyt von der Konzentration  $c$ ; die Wertigkeit des Anions  $A$  wollen wir mit  $n_A$ , die des Kations  $K$  mit  $n_K$  bezeichnen. Dann haben wir nach (3):

$$d\gamma = \epsilon d\varphi - \Gamma_A d\mu_A - \Gamma_K d\mu_K = \epsilon d\varphi - RT(\Gamma_A + \Gamma_K) d \log c$$

und da

$$\epsilon = (n_A \Gamma_A - n_K \Gamma_K) F$$

ist, so bekommen wir

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \log c} \right)_\gamma = - \frac{\partial \gamma}{\partial \log c} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{RT}{F} \frac{\Gamma_A + \Gamma_K}{n_A \Gamma_A - n_K \Gamma_K}. \quad (7)$$

Verschwindet  $\Gamma_A$  im Vergleiche mit  $\Gamma_K$  (absteigender Ast), so ist dementsprechend

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \log c} \right)_\gamma = - \frac{RT}{n_K F}$$

und integriert

$$\varphi_2 - \varphi_1 = - \frac{RT}{n_K F} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

( $\varphi_2$  und  $\varphi_1$  sind zwei  $\varphi$ -Werte, die bei den verschiedenen Konzentrationen  $c_2$  und  $c_1$  einem gleichen  $\gamma$ -Werte entsprechen). Verschwindet dagegen die Grösse  $\Gamma_K$  (aufsteigender Ast, inaktive Anionen), so ist

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \log c} \right)_\gamma = \frac{RT}{n_A F} \text{ und } \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{n_A F} \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Auch der Fall der kapillaraktiven Ionen lässt sich leicht erledigen.

Es sind dieses die Gesetze, nach denen die Elektrokapillarkurven bei Änderung der Konzentration ihre Lage ändern, wie sie zuerst von

<sup>1)</sup> Bei Amalgamen können die Verhältnisse allerdings ganz anders liegen. Siehe Frumkin, Phil. Mag. **40**, 371 (1920).

<sup>2)</sup> Gouy, Ann. Phys. (9) **7**, 129 (1917).

Gouy<sup>1)</sup> und etwas später unabhängig von mir<sup>2)</sup> angegeben und experimentell bestätigt worden sind.

Für die Adsorption eines Nichtelektrolyten bekommt man aus Gleichung (3) die Gibbssche Adsorptionsgleichung in ihrer bekannten Form; ich möchte hier aber gleich bemerken, dass die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration in diesem Falle sich von der an der Grenzfläche Flüssigkeit | Gas beobachteten etwas unterscheidet. Ich hoffe, bald Gelegenheit zu haben, auf diesen Umstand näher einzugehen.

Wir wollen an Hand der Gleichung (3) noch den Fall eines im Quecksilber gelösten Metalls  $Me$  behandeln. Die in Betracht kommenden Glieder sind

$$d\gamma = \varepsilon d\varphi - \Gamma_{Me} d\mu_{Me} \text{ usw.},$$

wo  $\mu_{Me}$  sich auf das im Quecksilber gelöste Metall bezieht. Folgende Sonderfälle sind zu unterscheiden:

a) **Polarisation eines Amalgams konstanter Zusammensetzung.**

Dann ist  $d\mu_{Me} = 0$  und

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \varepsilon,$$

die Gleichung der Elektrokapillarkurve hat also dieselbe Form wie für reines Quecksilber.

b) **Auflösung eines Metalls in Quecksilber bei konstanter Polarisation.**

Dann ist  $d\varphi = 0$  und

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{Me}} = \Gamma_{Me}.$$

Nun zeigen die Messungen von Gouy<sup>3)</sup> und Christiansen<sup>4)</sup> dass verdünnte Amalgame von  $Bi$ ,  $Pb$ ,  $Cd$ ,  $Sn$  und  $Zn$  bei gleichen  $\varphi$ -Werten dieselbe Oberflächenspannung haben wie reines Quecksilber; die Grösse  $\Gamma_{Me}$  ist also in diesen Fällen praktisch gleich Null zu setzen.

<sup>1)</sup> Gouy, loc. cit.

<sup>2)</sup> Gouys Arbeit erschien im April 1917; eine vorläufige Mitteilung über meine Arbeit wurde von mir den 27. April 1917 in der Russ. chem. Ges. gemacht (Journ. Russ. chem. Ges. **48**, 1959). Siehe auch Phil. Mag. **40**, S. 376—383.

<sup>3)</sup> Gouy, Ann. phys. (9) **6**, 25 (1916).

<sup>4)</sup> Christiansen, Drud. Ann. **16**, 382 (1902).

## c) Amalgambildung durch Polarisation.

In diesem Falle haben wir

$$d\mu_{Me} = n_{Me} F d\varphi$$

und dementsprechend

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \varepsilon - n_{Me} F \Gamma_{Me}. \quad (8)$$

Bekanntlich hat G. Meyer<sup>1)</sup> versucht, das Zustandekommen des absteigenden Astes durch Amalgambildung zu erklären. Das Glied  $\alpha_{Me} F \Gamma_{Me}$  würde dem Einflusse einer solchen Rechnung tragen; nach dem unter b) über die Grösse  $\Gamma_{Me}$  gesagt, ist es aber zu vernachlässigen.

### 3. Das Maximum.

Ein Quecksilbertropfen befinde sich in einer Lösung, in welcher Oberflächenvergrößerung ohne Ionenaustausch erfolgt, die Grösse  $\varepsilon$  sei also gleich Null. Die Bestimmung der Lage der Maxima und die Tropf-elektrodenversuche zeigen, dass die P. D. Lösung | Quecksilber in diesem Falle je nach der Zusammensetzung der Lösung eine recht verschiedene ist (siehe z. B. Tabelle 3), im allgemeinen also nicht gleich Null sein kann. Diese P. D. ist eine reine Adsorptionspotentialdifferenz, da auf der Metalloberfläche sich in diesem Falle keine freien Ladungen befinden, beide Belegungen der Doppelschicht also in der Flüssigkeit liegen. Bei Polarisationen, die anderen Punkten der Elektrokapillar-kurve entsprechen, addiert sich die Adsorptions P. D. mit der von den Ladungen der Metalloberfläche herrührenden; die Grösse der gesamten P. D. ist in jedem Falle selbstverständlich nur durch den  $Hg_2^+$ -Ionen-gehalt der Lösung bestimmt. Die beobachteten Adsorptions P. D. können sowohl von kapillaraktiven Ionen (*KJ*-Lösung), wie von kapillaraktiven Molekülen [ $Na_2SO_4$  + Paraldehyd]<sup>2)</sup> herrühren.

1) G. Meyer, Wied. Ann. **45**, 508 (1892); **53**, 345 (1894); **56**, 680 (1895); **67**, 433 (1899); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 315 (1910); Physik. Zeitschr. **12**, 975 (1911).

2) Man könnte denken, dass auch im zweiten Falle die Adsorptions-P. D. durch adsorbierte Ionen bedingt ist, die durch die Anwesenheit der organischen Substanz aktiv geworden sind. Um dieses zu prüfen, habe ich eine Reihe von Messungen ausgeführt an Lösungen, die in Bezug auf die aktive organische Substanz (Äther, Isoamylalkohol, Dimethyläthylkarbinol, Paraldehyd, Anilin) gesättigt waren, aber wechselnde Mengen (0.01 norm. — norm.)  $Na_2SO_4$  enthielten. Es zeigte sich, dass unter diesen Umständen die Depression und die Verschiebung des Maximums von der Konzentration des Elektrolyts unabhängig waren, die Oberflächenschicht enthielt im Maximum also nur Moleküle der organischen Substanz, nicht aber adsorbierte Ionen. Die Entstehung des Adsorptions-potentialsprunges lässt sich in diesem Falle am einfachsten wohl so deuten, dass man

Man muss nun die Frage aufstellen, ob die Moleküle des Lösungsmittels nicht schon selbst eine Quelle für die Existenz einer Doppelschicht sind. Trifft dies zu, so ist die P. D. Lösung | Quecksilber auch in dem Falle von Null verschieden, wenn die Oberflächenschicht weder adsorbierte Ionen, noch fremde Moleküle enthält, wenn wir also ein „ideales“ kapillarelektisches Maximum vor uns haben. Die Frage kann nur beantwortet werden, wenn man die Lage eines solchen „idealen“ Maximums in verschiedenen Lösungsmitteln, auf eine gleiche Elektrode bezogen, vergleicht. Für wässrige Lösungen zeigen die zahlreichen Messungen von Gouy, dass das Maximum in den Lösungen, in welchen der Wert von  $\gamma_{\max}$  sich von dem für reines Wasser geltenden nicht unterscheidet (Lösungen von Sulfaten, Arsenaten, Oxalaten, verdünnte Lösungen von Chloriden und Nitraten usw.) bei Polarisierungen liegt, die, gegen  $Hg | \text{norm. } KCl, Hg_2Cl_2$  gemessen, zwischen 0.48 und 0.52 schwanken. Der „ideale“ Wert von  $\varphi_{\max}$  beträgt also für Wasser 0.50 mit einer Genauigkeit von etwa 0.02. Um die entsprechenden Werte für andere Lösungsmittel zu finden, wollen wir auf die im ersten Teile dieser Arbeit angeführten Messungen zurückgreifen, von den sich auf möglichst inaktive Lösungen beziehenden  $\varphi_{\max}$ -Werten Gebrauch machend:

0.1 norm.  $NH_4NO_3$  in  $CH_3OH = 0.39$  (in  $H_2O = 0.52$ );

0.2 norm.  $NH_4NO_3$  in  $C_2H_5OH = 0.33$  (in  $H_2O = 0.53$ );

0.9 norm.  $LiNO_3$  in  $CH_3COCH_3 = 0.26$  (in  $H_2O = 0.55$ ).

Da der „ideale“  $\varphi_{\max}$ -Wert in Wasser gleich 0.50 ist, und die Verschiebung des Maximums in den alkoholischen Lösungen ungefähr eben so gross wie in den wässrigen ist, in den Acetonlösungen aber etwa den doppelten Betrag hat, so bekommen wir folgende „ideale“ Werte von  $\varphi_{\max}$ :  $CH_3OH - 0.37$ ;  $C_2H_5OH - 0.30$ ;  $CH_3COCH_3 - 0.17$ . Diese sind also unter sich und von dem entsprechenden Wert für Wasser merklich verschieden; die P. D. Lösung | Quecksilber verschwindet dem-

mit Langmuir und Harkins annimmt, die adsorbierten Moleküle seien Dipole, die sich unter dem Einflusse der Oberflächenkräfte orientieren. In diesem Zusammenhange sei noch folgendes bemerkt. Nach Krügers Theorie hängt die kapillarelektische Aktivität der anorganischen Elektrolyte mit der Fähigkeit zusammen, Komplexsalze mit Quecksilber in wässriger Lösung zu geben. Ich prüfte in dieser Richtung eine Reihe aktiver organischer Substanzen: Isoamylalkohol, Dimethyläthylkarbinol, Äther, Äthylacetat, Pyrogallol, Paraldehyd, Anilin, indem ich zu einer mit  $Hg_2Cl_2$  gesättigten, aber kein überschüssiges  $Hg_2Cl_2$  enthaltenden  $KCl$ -Lösung die organische Substanz zufügte und die Veränderung der P. D. Lösung | Quecksilber bestimmte. Das Resultat war, Anilin ausgenommen, ein durchweg negatives. Siehe auch Freundlich, Kolloidzeitschr. **28**, 250—253 (1921).

entsprechend auch dann nicht, wenn das Maximum ein „ideales“ ist, es bleibt vielmehr zwischen Quecksilber und Lösung immer eine P. D. bestehen, die nur durch die Anwesenheit der Moleküle des Lösungsmittels in der Oberflächenschicht bedingt ist, und die man wohl Kontaktpotentialdifferenz nennen muss. Wir können also sagen, dass Quecksilber in Berührung mit Wasser sich um  $0.50 - 0.17 = 0.33$  negativer lädt, als in Berührung mit Aceton, indem wir von einer solchen „Berührung“ sprechen, die weder mit einem Ionenaustausch, noch mit einer Adsorption irgendwelcher gelöster aktiver Stoffe verbunden ist. Eine solche Berührung wird durch eine in einer Lösung eines inaktiven Elektrolyts spielende Tropfelektrode angenähert realisiert.

Die Resultate der Erforschung der kapillarelektischen Erscheinungen zwingen uns, die allgemein angenommene Vorstellung von der Lösungstension zu modifizieren. Mit dem Namen Lösungstension bezeichnet man nämlich zwei gänzlich verschiedene Grössen:

1. Den osmotischen Druck, der einer Quecksilberionenkonzentration entspricht, die zu dem Nullwert der P. D. Lösung | Quecksilber gehört. Diese, für verdünnte Lösungen konstante Grösse, deren absoluter Wert zur Zeit nicht bestimmbar ist, wollen wir thermodynamische Lösungstension nennen. Da Quecksilber in Äthylalkohol um etwa 0.1 edler ist als in Wasser, so ist die thermodynamische Lösungstension des Quecksilbers im Äthylalkohol etwa  $10^{\frac{0.1}{0.029}} = 3000$ mal kleiner als in Wasser.

2. Den osmotischen Druck, der einer Quecksilberionenkonzentration entspricht, die zu einem Nullwert von  $\epsilon$  gehört. Diese, experimentell leicht bestimmbare, nur in Abwesenheit von kapillaraktiven Stoffen konstante Grösse, wollen wir kapillarelektische Lösungstension nennen. Da das „ideale“ Maximum in Äthylalkohol etwa um 0.2 Volt, das Normalpotential des Quecksilbers aber nur um etwa 0.1 Volt nach links im Vergleiche mit Wasser verschoben sind, so ist die kapillarelektische Lösungstension des Quecksilbers in Äthylalkohol  $10^{\frac{0.2 - 0.1}{0.029}} = 3000$ mal grösser als in Wasser.

### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt:

1. Dass das gesamte Gebiet der kapillarelektischen Erscheinungen durch folgende Differentialgleichung beherrscht wird:

$$d\gamma = \epsilon d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i.$$

2. Dass die Lippmann-Helmholtzsche Differentialgleichung für Lösungen mit normalen, sowie für solche mit anomalen Elektrokapillarkurven gilt.

3. Dass das Potential einer Tropfelektrode immer mit dem Maximumwert der entsprechenden Elektrokapillarkurve zusammenfällt.

4. Dass zwischen Quecksilber einerseits und Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton andererseits auch dann eine P. D. bestehen bleibt, wenn die Oberflächenschicht weder Ionen, noch adsorbierte Moleküle eines gelösten Stoffes enthält.

5. Dass man zwischen thermodynamischer und kapillarelektrischer Lösungstension zu unterscheiden hat.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in den Jahren 1916—1918 im Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Odessa ausgeführt worden.

Moskau, August 1922.