

## LETTER

*Die Einwirkung der Wechselspannung auf die Tropfzeit der Quecksilbertropfelektrode*

Von Isamu TACHI und Mitsuko OKUDA

(Eingegangen am 27. Feb. 1954)

Die Tropfzeit der in die elektrolytische Lösung getauchten Quecksilbertropfelektrode, welche sich als eine vollkommen polarisierte Elektrode verhält, verändert sich bekanntlich mit der Variation der Gleichstromspannung, die zwischen der Tropfelektrode und der unpolarisierbaren Gegenelektrode angelegt ist, und zwar beobachtet man eine annähernd parabolische Tropfzeit( $\tau$ )-Spannung( $E$ )-Kurve, deren Maximum bei  $-0.4$ — $0.7$  Volt vs. norm. Kalomelelektrode liegt. Die Tropfzeit ist nach der Tateschen Theorie ergeben durch

$$\tau = \frac{2\pi r}{m} \cdot \sigma,$$

worin  $\tau$  = Tropfzeit in Sek.,  $r$  = Innerer Radius der Kapillare in cm.,  $m$  = Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers in g/Sek., und  $\sigma$  = Oberflächenspannung der Quecksilbertropf in dyn./cm. Hierin ist  $r/m$  bei der angegebenen Kapillare und Niveauhöhe konstant. Daher zeigt die  $\tau$ - $E$ -Kurve die Abhängigkeit der Hg-Lösung-Oberflächenspannung; d. h. es besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Elektrokapillarkurve.

Neuerlich haben Frau Fournier<sup>1)</sup> und Breyer mit seinem Kollegen<sup>2)</sup> die Wechselspannungspolarographie untersucht, worin eine Wechselspannung von geringer Amplitude der gewöhnlichen Gleichstromspannung überlagert wird. Wir haben auch diese neue Art der polarographischen Elektrolyse versucht, und eine neue Erscheinung von der Diskontinuität in  $\tau$ - $E$ -Kurve gefunden. Also haben wir die Einwirkung der Wechselspannung auf die Tropfzeit versucht. Die verwandte Lösung war 0.1 N KCl, worin das Wasserstoffgas acht Stunden durchgeleitet worden war, und die für zehn Tropfen erforderliche Zeitdauer wurde gemessen. Das Schaltbild ist in Abb. 1 angegeben, und in Abb. 2 ist die Tropfzeit gegen die Spannung aufgetragen. Die Überlagerung der Wechselspannung veranlasst keine beträchtliche Veränderung

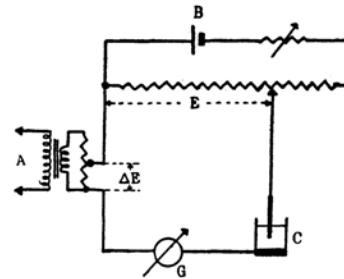


Abb. 1.  
Schaltbild

- A: Sinusförmige Wechselspannung von 60 Hz.  
B: 2~4 Volt. Akkumulator  
C: Quecksilbertropfelektrode  
G: Gálvanometer

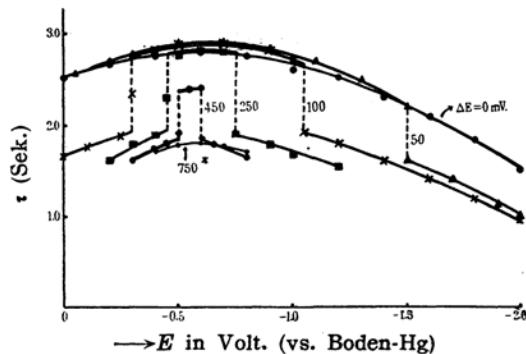


Abb. 2.  
τ-E-Kurve

(0.1 norm. KCl bei gewöhnlicher Temperatur)

\* Wenn die Amplitude der überlagerten Wechselspannung 755 mV. übersteigt, so wird die Tropfzeit irregulär.

der  $\tau$ - $E$ -Kurve in der Nähe des dem Elektrokapillarmaximum entsprechenden Potentials. Jedoch, wenn die angelegte Spannung negativer wird und einen gewissen kritischen Potentialwert übersteigt, so ist eine diskontinuierliche Verminderung der Tropfzeit bemerkbar. Infolgedessen stossen wir die Schwierigkeit in der polarographischen Messung der Wellenhöhe auf. Dieselbe Erscheinung ist auch in Bereich der positiveren Gleichstromspannung erkennbar, und der ganze Verlauf der  $\tau$ - $E$ -Kurve ist in Abb. 2 angegeben. Die beiden kritischen Potentialwerte sind von der Amplitude der überlagerten Wechselspannung abhängig. Abb. 2 zeigt auch den Einfluss der Amplitude ( $\Delta E$ : Effektivwert) der überlagerten Wechselspan-

1) M. Fournier; *Comp. rend.* **237**, 1673 (1951).

2) B. Breyer und F. Gutman; *Discuss. Faraday Soc.* **1**, 19 (1947).

nung auf die  $\tau$ -E-Kurve. Daraus ist zu ersehen, dass sich die beiden kritischen

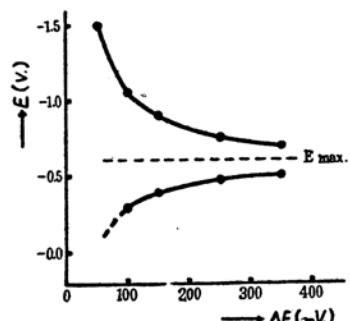


Abb. 3.

Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen den beiden kritischen Potentialwerten und der überlagerten Wechselspannungsamplitude

Potentialwerten an der kathodischen und anodischen Asten mit wachsender Amplitude etwa symmetrisch zum Elektrokapillarmaximum annähern (siehe Abb. 3); und zwar nach der plötzlichen Veränderung der Tropfzeit, verläuft die  $\tau$ -E-Kurve zur eigentlichen Elektrokapillarkurve annähernd parallel.

Worauf beruht diese Erscheinung, ist theoretisch nicht aufgeklärt; jedoch wäre es zur Untersuchung der Elektrokapillarität bzw. der elektrischen Doppelschicht von Bedeutung.

*Landwirtschaftlich-Chemisches Institut,  
Fakultät der Landwirtschaft,  
Universität Kyoto, Kyoto*