

*Hartwig Möllencamp\*, Bolko Flintjer\*, Walter Jansen\**

**200 JAHRE „PULSIERENDES QUECKSILBERHERZ“  
ZUR GESCHICHTE UND THEORIE EINES FASZINIERENDEN  
ELEKTROCHEMISCHEN VERSUCHES**

Das pulsierende Quecksilberherz weckte seit seiner Entdeckung durch Alessandro Volta im Jahre 1800 das Interesse vieler Forscher. 1829 gab Friedlieb Ferdinand Runge dem Versuch seine endgültige Gestalt. Im Laufe der Zeit wurden unterschiedliche Erklärungen für dieses Phänomen gegeben. Untersuchungen Gabriel Lippmanns haben gezeigt, daß die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers vom Potential durch die Elektrokapillaritätskurve beschrieben werden kann. Unsere computerunterstützte Verfolgung der Potentialänderungen des Quecksilbers während der Oszillation hat zu einer befriedigenden Erklärung der faszinierenden Phänomene geführt.

**1. DIE GESCHICHTLICHE ENTWICKLUNG DES VERSUCHS  
VON A. VOLTA BIS F. F. RUNGE**

Fast 200 Jahre ist es nun bekannt – eines der faszinierendsten und rätselhaftesten Phänomene der Elektrochemie – das pulsierende Quecksilberherz.

Friedlieb Ferdinand Runge (1795–1867) beschrieb den Versuch 1829 in der heute bekanntesten Form so:

Übergießt man ein Quantum Quecksilber von etwa 4 Linien Durchmesser mit Salpetersäure [...] und berührt nun das Quecksilber durch die Säure hindurch mit einem Eisendraht, so bemerkt man am Quecksilber eine sehr starke zitternde Bewegung, die sich auch als Oscillation dem berührenden Eisendrahte mittheilt. [1]

Bereits im Jahre 1800 hatten Alessandro Volta [2], William Henry [3] und 1802 Johann Wilhelm Ritter (1776–1810) über Bewegungerscheinungen am Quecksilber berichtet. Dabei befand sich das Quecksilber in einem U-Rohr und war mit Elektrolyt-Lösung überschichtet, in die die Poldrähle einer Voltaschen Säule eintauchten. Ritter schrieb:

Das Phänomen der Erschütterung des Quecksilbers, was sich auf eine schickliche Art in der Kette der Batterie befindet, hat Volta zuerst bemerkt. Er brachte Quecksilber in einer

\* Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich 9 Chemie, D-26111 Oldenburg.

V-Röhre, auf beiden Seiten mit Wasser übergossen, in die Kette der Batterie, und sah es auf der Seite, wo es Gas gab, in eine sehr merkliche und unaufhörliche Bewegung übergehen.[4]

Ritter selbst (1802) arbeitete ebenfalls mit der U-Rohr-Anordnung, wobei sich Wasser über Quecksilber in beiden Schenkeln befand. In das Wasser beider Schenkel reichten Drähte, die mit den Enden einer starken Batterie verbunden waren. An der Zink-Seite ("also da, wo es Wasserstoffgas giebt" [5]) stieg das Quecksilber, an der Silberseite fiel das Quecksilber. Durch wiederholtes Öffnen und Schließen ließ sich der Effekt hochschaukeln.

Wenn Quecksilber in einer Röhre eingeschlossen ist, die so gebogen ist, daß ihre Schenkel wieder parallel in die Höhe gehen, über das Quecksilber auf beiden Seiten Wasser [...] gegossen ist, und in dieses Drähte reichen, deren einer mit dem Zink- der andere mit dem Silberende einer starken Batterie verbunden wird, so steigt dasselbe im Augenblick der Schließung auf der Seite, deren Wasser mit dem Zinkende verbunden ist, also da, wo es Wasserstoffgas giebt, und fällt hingegen auf der entgegengesetzten, d. i. da, wo es sich oxydirt. [5]

Lässt man auf der Silberseite (Pluspol) das Wasser weg und bringt den Draht dieser Seite geradezu ins Quecksilber, so steigt bei der neuen Schließung das Quecksilber gerade wie zuvor, und zwar wegen besserer Leitung, und weil weniger Wasser in der Kette ist, stärker... [4]

Durch Versuche in geschlossenen U-Rohren stellte er jedoch fest, daß es sich nicht um eine Verschiebung der Quecksilbersäule handelt, sondern um eine Veränderung der beidseitigen Oberflächen:

Ich übergehe eine große Menge weiterer Versuche, um [...] nur das Resultat zu geben, daß alles, so weit der Stand und die Form der Quecksilbersäulen davon abhängen, ein bloßer Grenzproceß mit dem Wasser war. [5]

Weitere Forscher untersuchten die interessanten Phänomene in immer neuen Versuchsvariationen so z. B. [6, 7, 8, 9, 10].

So erzeugte der französische Chemiker Gerboin 1802 erstmals die „Erschütterungen“ am Quecksilber mit einer Voltasche Batterie, indem er das Quecksilber mit einer Goldnadel berührte [6].

Einer dieser Forscher war auch Paul Ermann, der 1809 die rhythmischen Zuckungen des Quecksilbers bei Berühren mit den Poldrähnen einer Voltaschen Batterie in einer Schalenanordnung beobachtete.

Ermann schrieb:

Ein Quecksilbertropfen von 2 bis 3 Linien Durchmesser sey mit einer geringen Menge Wasser bedeckt und umgeben. Der negative Polardraht sey irgend wo in dieses Wasser getaucht, der positive ebenfalls, aber ganz nahe am Quecksilbertropfen. Dieser Tropfen verändert augenblicklich seine sphärische Gestalt, und zieht sich lang gegen den positiven Draht zu, bis er ihn berührt hat. Wenn dieses geschehen ist, springt der verlängert gewesene Theil schnell zurück, und die Masse rundet sich wieder ab; darauf dehnt sie sich wieder aus, aber in einer Richtung, die mit der vorigen einen rechten Winkel macht; endlich nimmt sie wieder die Kugelgestalt an, und darauf beginnt die Reihe dieser Veränderungen, in derselben Ordnung,

aufs neue.[...] Dieses rasche und doch regelmässige innere Treiben der Masse hört nie von selbst auf, und verliert auch durchaus nichts von seiner Intensität, so lange die Bedingungen, die es einmahl hervor brachten, dieselben bleiben. [11]

Ermann nannte die pulsierenden Formen des Quecksilbers „galvanische Figuren“ Er führte die beobachteten Phänomene auf veränderte Flächenanziehungskräfte zurück: Unter Einwirkung der Poldräfte sollte das Quecksilber unter dem Wasser eine entgegengesetzte Polarität annehmen.

Runge berichtete bereits 1826 über sonderbare Bewegungen am Quecksilber. In einer Anordnung brachte er das in einer Schale befindliche und mit Kochsalz-Lösung überschichtete Quecksilber mit einem Kupfersulfat-Kristall in Kontakt, gleichzeitig berührte er die Quecksilberoberfläche mit einer Eisennadel.

So wie man nämlich das Eisen in das Quecksilber taucht, geräth der Krystall in eine heftige Bewegung und kreist, während er scheinbar vom Eisen angezogen und abgestoßen wird, auf die wunderbarste und regelloseste Weise auf und an der Quecksilberfläche umher. [12]

Anschließend beschrieb Runge eine bemerkenswerte Versuchsvariante, die schon fast seiner klassischen von 1829 entsprach und die mit ihren Ergebnissen noch einer eingehenden Diskussion bedarf.

Quecksilber, unter verdünnter Salpetersäure mit Eisen berührt, geräth, wie eben gesagt, in Zuckungen, die aber wenigstens um das Vierfache vermehrt werden, wenn man dem Quecksilber unter der Flüssigkeit einen Kupfervitrol nähert. [12]

Der Name des Versuches geht wahrscheinlich auf C. H. Pfaff im Jahre 1826 zurück. Pfaff schrieb:

... so bemerke ich zum voraus, [...] und daß neben den sichtlichen Strömungen in den Flüssigkeiten nach sehr bestimmten Gesetzen statt findende Expansionen und Contractionen des Quecksilbers, die bei einer gewissen Art der Anstellung der Versuche die abwechselnde Zusammenziehungen und Erschlaffung der Muskeln und insbesondere die Pulsationen des Herzens auf das täuschendste nachahmen, eine vorzüglich charakteristische Seite dieser Phänomene ausmachen. [13]

Pfaff stellte weiter fest, daß das Quecksilber, mit Kalilauge überschichtet, beim Berühren mit dem negativen Pol einer Batterie eine auffallende Abplattung erleidet, während es sich bei Überschichtung mit konzentrierter Schwefelsäure und Berührung mit dem negativen Pol zusammenzieht.

Wie schon erwähnt, beschrieb dann Runge 1829 den Versuch in seiner heute bekanntesten Form, mit einem Oxidationsmittel in einer sauren Elektrolyt-Lösung (damals Salpetersäure). Ihm fiel weiter auf, daß die Quecksilberoberfläche sich mit einer Haut bedeckte, die beim Berühren mit einem Eisennagel wieder aufriß. Eine Erklärung für die seltsamen Erscheinungen konnte er nicht geben. Daß die Erklärungen in der Elektrochemie gesucht werden mußten, war klar, aber bereits Oberst Hellwig erkannte ihre Schwierigkeit.

## 2. FRÜHE THEORIEN ZU DEN VORGÄNGEN BEIM PULSIERENDEN QUECKSILBERHERZEN

Der erwähnte Ermann berichtete darüber:

Herr Oberst Hellwig, in schwedischen Diensten, mit dem ich das Vergnügen hatte, die ersten Untersuchungen über Voltas Säule gemeinschaftliche anzustellen, hatte vor vielen Jahren die Güte, mir eine Erscheinung mitzuteilen, auf die er zufällig gekommen war, ohne ihre Erklärung finden zu können, und die damals mehreren Physikern als ein schwer zu lösendes Problem vorgelegt wurde. [11]

Gabriel Lippmann (1845–1921) führte 1873 – er war damals noch ein unbekannter Forscher – umfangreiche und tiefgehende Untersuchungen dieses Versuches durch. Er bediente sich der Rungeschen Anordnung, allerdings verwendete er anstatt der Salpetersäure Kaliumdichromat als Oxidationsmittel. Er schrieb:

Ein Quecksilbertropfen wird in verdünnte Schwefelsäure gebracht, welche eine Spur von gelöstem doppelchromsauren Kali enthält; ein blanker Eisendraht wird in der Nähe so befestigt, daß er in die Säure taucht und den Rand des Quecksilbertropfens berührt. Sobald die Berührung stattgefunden hat, geräth der Tropfen in regelmäßige Schwingungen, welche Stunden lang dauern können. [14]

### Versuch 1: Das pulsierende Quecksilber mit starken Oxidationsmitteln

#### Geräte und Chemikalien:

Uhrglas, Ø 15 cm, Krokodilklemme, Stecknadel, Plastikschaale (Photoentwickler-schale) zum Auffangen evtl. verschütteten Quecksilbers, Kolbenpipetten (1 und 20 ml), Laborboy, Quecksilber Hg (l) giftig T, Kaliumdichromat  $K_2Cr_2O_7$  (s) giftig T, Kaliumpermanganat  $KMnO_4$  (s) mindergiftig Xn, brandfördernd O, Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/l}$ , Mercurisorb® (Carl Roth GmbH, Best.-Nr. 9461).

#### Sicherheitshinweise:

Beim Arbeiten mit Quecksilber ist wegen der Gefahr des Verschüttens besondere Vorsicht geboten. Verschüttetes Quecksilber muß mit Mercurisorb® aufgenommen werden.

#### Durchführung:

Man gibt zunächst etwa 2 ml Quecksilber in das Uhrglas (Abzug !) und überschichtet dieses mit der Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/l}$ , in der man einige Kristalle Kaliumdichromat bzw. Kaliumpermanganat gelöst hat. Nun

nähert man vorsichtig die mit einer geeigneten Klammer (z.B. Krokodilklemme) am Stativ gehaltene Stecknadel von der Seite durch die Lösung dem Quecksilber, so daß die Spitze der Eisennadel gerade das Quecksilber berührt (Abb. 1).

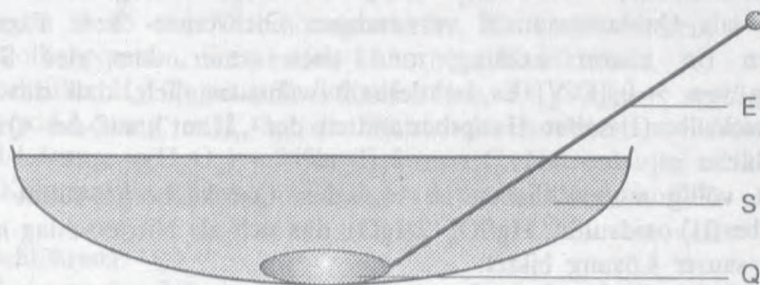


Abb. 1. Versuchsaufbau zum pulsierenden Quecksilberherzen

E - Eisennadel, S - saurer Elektrolyt, Q - Quecksilber

#### Beobachtung:

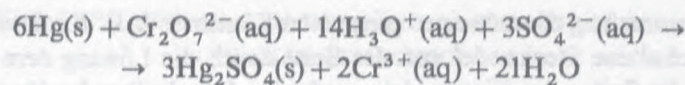
Der Tropfen zieht sich zusammen, verliert den Kontakt zur Eisennadel, wird dann langsam wieder flacher, um sich beim Berühren der Eisennadel wieder schnell zusammenzuziehen. So ergeben sich rhythmische Kontraktionen. Gegebenfalls bilden sich auch dreieckige oder mehreckige Umrisse des Quecksilbertropfens. Der Quecksilbertropfen überzieht sich teilweise mit einer gelblich-grauen Haut. Das Pulsieren kann bis zu einer Stunde und länger andauern. Die Farbe der Lösung wird allmählich klar, ein Zeichen dafür, daß die Oxidationsmittel reduziert werden. In der Elektrolyt-Lösung lassen sich Eisen-Ionen (z.B. als Berliner Blau) nachweisen.

#### Auswertung und erste Interpretation:

Vor 1873 gab es bereits eine Erklärung, die aufgrund der damals schon entwickelten elektrochemischen Theorie die Hautbildung auf dem Quecksilber mit einbezog und die von Lippmann so geschildert wurde:

Sie wäre folgende nach der bisher angenommenen Anschauung. Die Chromsäure haltige Flüssigkeit würde die Oberfläche des Tropfens oxydieren und so eine Abflachung desselben hervorbringen. Bei der Berührung mit dem Eisen bildet sich eine Eisen-Quecksilberkette. Der entstehende Strom würde die Oberfläche elektrolytisch reducieren, der Tropfen sich contrahieren, der Contact mit dem Eisen aufgehoben sein; dann würde dasselbe Spiel wieder beginnen, und so immer weiter. [14]

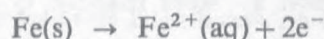
Danach würde das Oxidationsmittel (z.B. Salpetersäure, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat) die Quecksilberoberfläche oxidieren, zum Beispiel nach:



Das Oxidationspotential  $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$  von +0,79 V liegt deutlich unter dem der als Oxidationsmittel verwendeten Dichromat- bzw. Permanganat-Ionen (in saurer Lösung) und auch unter dem des Systems  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$  von +0,85 V. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß das unlösliche Quecksilber(I)-sulfat Hauptbestandteil der „Haut“ auf der Quecksilberoberfläche ist.

Nicht völlig auszuschließen ist basisches Quecksilber(II)-sulfat (besser Quecksilber(II)-oxidsulfat:  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ ), das sich als Niederschlag in nicht zu stark saurer Lösung bildet.

Diese Haut aus Quecksilberverbindungen soll nun die Oberflächenspannung des Tropfens herabsetzen und diesen abflachen. Dadurch würde der Kontakt zum Eisennagel hergestellt und ein elektrochemisches Element entstehen. Die nach



gebildeten Elektronen fließen auf den Quecksilbertropfen und reduzierten z.B. nach



die Quecksilberverbindungen auf der Oberfläche des Quecksilbertropfens. Dadurch würde die Oberflächenspannung steigen, der Tropfen runder werden, und der Kontakt zum Eisen würde abreißen. Danach könnte wieder die Oxidation der Quecksilberoberfläche mit gleichzeitiger Abflachung des Tropfens erfolgen, und der Vorgang könnte sich wiederholen.

#### Entsorgung:

Die überstehende Lösung wird abpipettiert und in einen Behälter für Quecksilberverbindungen in saurer Lösung gegeben. Das Quecksilber wird in ein 100 ml- Becherglas, weite Form, überführt, mit destilliertem Wasser gereinigt und in einem Sammelbehälter für Quecksilber verschlossen aufbewahrt. Das zur Reinigung verwendete destillierte Wasser gibt man ebenfalls in den Behälter für Quecksilberverbindungen. Eventuell amalgamierte Metalle reinigt man mit Mercurisorb®. Mit Quecksilber kontaminiertes Mercurisorb® wird von der Firma Roth beim Kauf eines Komplett-Mercurisorb®-Sets zur Entsorgung zurückgenommen.

So plausibel diese Theorie zunächst erscheint, so ist sie – wie bereits Lippmann erkannte – dennoch nicht haltbar, wenn man den nächsten Versuch betrachtet, bei dem Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet wird.

## Versuch 2. Pulsierendes Quecksilberherz mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel

### Geräte und Chemikalien:

Uhrglas Ø 15 cm, Verbindungsschnüre, Krokodilklemmen, 1 ml- und 20 ml-Kolbenpipetten, Stecknadel, Laborboy, Plastikschaale,

Quecksilber Hg (l) giftig T, Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ , Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(\text{H}_2\text{O}_2)$  ca 3%, frisch anzusetzen aus Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 35\%$ , (l) ätzend C, Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ , Kaliumnitrat-Lösung,  $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ , Mercurisorb®.

### Durchführung:

Auf ein großes Uhrglas gibt man etwa 2 ml Quecksilber (Abzug!) und fügt soviel Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ , bzw.  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ , hinzu, daß das Metall vollständig bedeckt ist. Das Quecksilber wird nun seitlich mit einer Stecknadel berührt. Nach kurzer Zeit wird 1 ml Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(\text{H}_2\text{O}_2)$  ca 3%, hinzuge tropft.

### Beobachtungen:

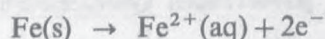
Die Berührung des Quecksilbertropfens mit der Eisennadel führt zu einer deutlichen, sehr schnellen Kontraktion. Entfernt man die Nadel, erhält der Tropfen seine ursprüngliche, flache Form langsam zurück. Durch geschickte Justierung der Nadel läßt sich eine gleichmäßige Oszillation erzielen. Das Hinzufügen des Oxidationsmittels führt zu einer Erhöhung der Schwingungsfrequenz.

Bei Verwendung von Natronlauge als Elektrolyt sind keine Oszillationen zu erzeugen, während bei Kaliumnitrat-Lösung nur schwache Zuckungen zu beobachten sind. Deutlich ist festzustellen, daß beim Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid keine Hautbildung auf der Quecksilberoberfläche auftritt.

### Auswertung und zweite Interpretation:

Die zunächst sogar noch ohne Wasserstoffperoxidzusatz zu beobachtenden Oszillationen lassen sich auf den Umsatz des Oxidationsmittels Luftsauerstoff zurückführen, der in der Schwefelsäure gelöst ist.

Bei der Berührung des Quecksilbers mit der Eisennadel werden Elektronen, die nach



am Eisen gebildet werden, auf das Quecksilber übertragen. Der Tropfen wird kugelig, die Elektronen fließen vom Quecksilber auf Moleküle bzw. Ionen der Lösung ab. Da die Bildung einer Haut aus Quecksilberverbindungen nicht stattfindet, kann sie auch nicht zur Erklärung der Kontraktionen herangezogen werden.

Eine vielfach vertretene Erklärung ist nun die von D. Repenning:

Aufgrund der bestehenden Spannung zwischen kurzgeschlossenem Eisen und Quecksilber fließen Elektronen vom Eisen zum Quecksilber und entladen Wasserstoffionen an der Quecksilberoberfläche. Es bildet sich eine Wasserstoff-Gashaut auf der Tropfenoberfläche. Der Tropfen zieht sich zusammen und löst den Kontakt zum Eisennagel. [15]

Diese Reaktion müßte wegen der sehr schnellen Kontraktion ebenfalls sehr schnell erfolgen. Wegen der kinetischen Hemmung der Molekülbildung aus adsorbierten Wasserstoff-Atomen wird ersatzweise auch die Veränderung der Oberfläche als Folge der Belegung durch Wasserstoff Atome als Erklärung herangezogen.

Auf jeden Fall soll dann das Oxidationsmittel relativ langsam die Wasserstoff-Atome bzw. -Moleküle durch Oxidation zu Wasser von der Oberfläche entfernen, so daß der Tropfen wieder flacher wird. Diese Theorie ist jedoch wenig wahrscheinlich, wenn man die hohe Überspannung für die Entladung der Wasserstoff-Ionen an Quecksilber betrachtet [16].

**Entsorgung:** Siehe V. 1.

### 3. DIE COMPUTERUNTERSTÜTZTE BESTIMMUNG DER POTENTIALÄNDERUNG BEI DEN SCHWINGUNGEN DES PULSIERENDEN QUECKSILBERHERZENS

Nach Hamann sind die für Gleichgewichte geltenden Gesetze bei der Erklärung von Proßezabläufen nur wenig hilfreich, während die elektrochemische Kinetik Ergebnisse zur Klärung liefern kann [21].

Zur Klärung der ablaufenden Vorgänge bietet es sich an, die während der Schwingungen auftretenden Potentiale zu messen. Hierzu kann insbesondere die computer-unterstützte Meßwerterfassung dienen. Mithilfe eines IBM-kompatiblen PC-AT und eines preiswerten Analog-Digital-Wandlers läßt sich bereits eine ausreichend hohe Geschwindigkeit (ca. 500 Meßzyklen pro Sekunde) und eine Genauigkeit (1 mV) erreichen. Die mit einem einfachen Programm erfaßten und abgespeicherten Werte können problemlos mittels eines Tabellenkalkulationsprogramms ausgewertet werden.

#### **Versuch 3. Computerunterstützte Verfolgung der Potentialänderungen beim pulsierenden Quecksilberherz**

##### **Geräte und Chemikalien:**

PC-AT mit eingebauter Analog/Digital-Wandlerkarte, Uhrglas Ø 15 cm mit unten eingeschmolzenem Platindraht, Verbindungsschnüre, Krokodilklemmen, kleine Bechergläser, Stative, 2 Stromschlüssel, Laborboy, 1 ml- und 20 ml- Kolbenpipette, Tropfpipetten, Referenzelektrode, Quecksilber Hg



(l) giftig T, Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ , Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(\text{H}_2\text{O}_2)$  ca 3%, frisch anzusetzen aus Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 35\%$ , (l) ätzend C, Kaliumnitrat-Lösung,  $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$

#### Durchführung:

Der Versuch wird wie in Abb. 2 aufgebaut und wie in Versuch 2 beschrieben durchgeführt.

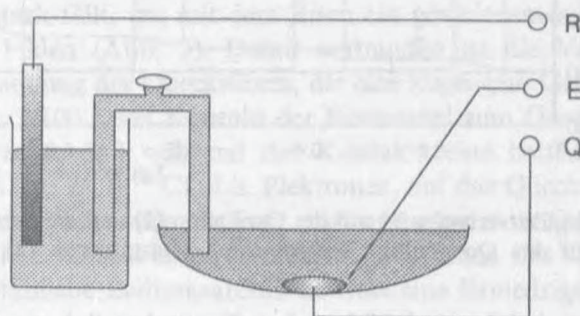


Abb. 2. Versuchsaufbau zur computerunterstützten Verfolgung der Potentialänderung während der Pulsation

R – Referenz-Elektrode, E – Eisennadel, Q – Quecksilber (zum A/D – Wandler PC)

#### Beobachtungen:

Man beobachtet zunächst dieselben Oszillationen wie in Versuch 2 beschrieben. Die Meßwerterfassung mit dem Computer führt zu den in der Abb. 3 dargestellten Potentialverläufen und zu den in Abb. 4 ersichtlichen Transporten elektrischer Ladungen auf das Quecksilber.

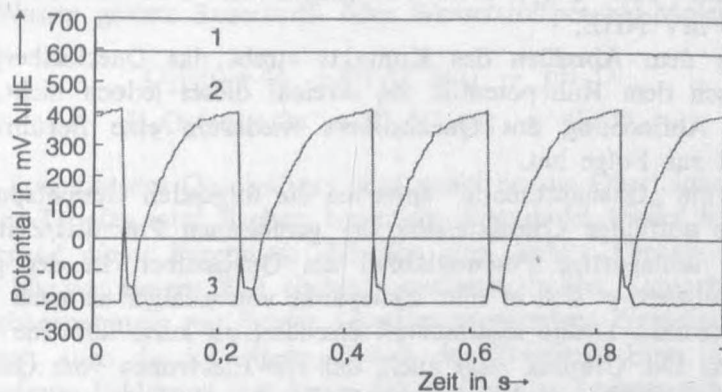


Abb. 3. Potential/Zeitverlauf während der Oszillation

1 – Ruhepotential am Quecksilber (vor der Oszillation gemessen),

2 – Potential am Quecksilber während der Oszillation,

3 – Potential am Eisen während der Oszillation

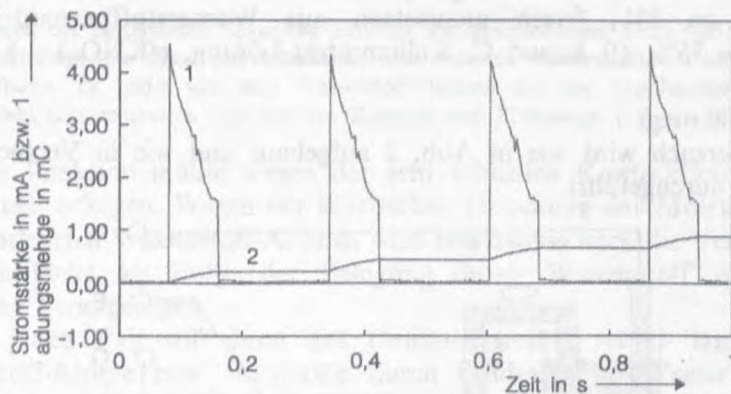


Abb. 4. Stromstärke/Zeitverlauf während der Oszillation (1) und die daraus resultierende auf das Quecksilber übertragene Ladungsmenge (2)

#### Auswertung und Interpretation:

Aus den erhaltenen Graphiken können folgende Informationen gewonnen werden:

- bevor die Nadel in Kontakt zum Quecksilber gebracht wird, ergibt sich am Quecksilber ein Ruhepotential zwischen etwa +500 mV (Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ ) und +750 mV NHE (mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel). An der Eisennadel stellt sich ein (Misch-)Potential von etwa -200 mV NHE ein;

- während der Schwingungen ändert sich das Eisenpotential nur während des Kontakts zum Quecksilber. Das gemeinsame Potential beträgt dann etwa -150 mV NHE;

- nach dem Abreißen des Kontakts strebt das Quecksilberpotential asymptotisch dem Ruhepotential zu, erreicht dieses jedoch nicht, da die simultane Abflachung des Quecksilbers wiederum eine Berührung der Eisennadel zur Folge hat.

Gegen die „Gashauttheorie“ sprechen die folgenden Gesichtspunkte:

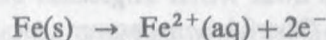
1. Eine auffällige Charakteristik der gemessenen Potential/Zeit-Kurve bildet der schlagartige Potentialabfall am Quecksilber. In der gezeigten Graphik vollzieht er sich in einer Zeitspanne von weniger als einer dreihundertstel Sekunde. Dieses Zeitintervall erscheint zu kurz, um eine Gashaut aufzubauen. Die Graphik zeigt auch, daß die Elektronen vom Quecksilber nur langsam abfließen, so daß sich eine Gashaut nur langsam aufbauen würde.

2. Entscheidend aber ist die hohe Überspannung von Wasserstoff an Quecksilber. Während des Kontakts Eisen/Quecksilber besitzen Quecksilber und Eisen ein gemeinsames Potential von etwa -150 mV. Wasserstoff wird an Quecksilber aber erst bei sehr viel niedrigeren Potentialen in Bereichen

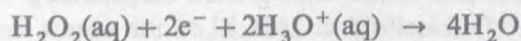
von etwa  $-940$  mV bis hin zu  $-1200$  mV, in Abhängigkeit der herrschenden Stromdichte, abgeschieden. Das ist nicht zuletzt der Grund für die Verwendung von elementarem Quecksilber als Katodenmaterial beim Amalgamverfahren der Chloralkalielektrolyse.

Das heißt, auch die Theorie einer Wasserstoffhautbildung ist nicht haltbar.

Die Analyse der Potentialkurven der Oszillationen zeigt, daß beim Kontakt von Eisen und Quecksilber innerhalb von ca.  $1/1000$  s das Potential des Quecksilbers stark fällt, um mit dem Eisen ein gemeinsames Potential bei ca.  $-150$  mV zu bilden (Abb. 3). Damit verbunden ist die Vergrößerung der Oberflächenspannung des Quecksilbers, die eine kugeligere Gestalt bewirkt und damit nach ca.  $3/100$  s den Kontakt der Eisennadel zum Quecksilber abreißen läßt. Abb. 4 zeigt, daß während des Kontakts eine beträchtliche negative Ladungsmenge (ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  C), d.h. Elektronen, auf das Quecksilber übertragen wird. Diese Elektronen treten aber nur relativ langsam vom Quecksilber auf die an der Oberfläche adsorbierten Moleküle bzw. Ionen des Oxidationsmittels über. Der allmähliche Ladungsabfluß bewirkt eine Erniedrigung der Oberflächenspannung, so daß sich der Tropfen abflacht, und bei einem bestimmten Potential (z.B.  $400$  mV) wird der Kontakt zum Quecksilber erreicht. Damit kann sich der Vorgang wiederholen. Die Reaktion beim Berühren des Quecksilbers mit dem Eisen ist damit so zu formulieren:



Durch die zugeführte Ladung ändert sich die Oberflächenspannung des Tropfens, er wird kugelig. Der Kontakt zur Eisennadel reißt ab. In einer langsamen Reaktion fließen die Elektronen von der Oberfläche des Quecksilbers auf in Wasser gelöste Sauerstoff- oder Wasserstoffperoxid-Moleküle ab:



Das Potential des Quecksilbers wird positiver, die Oberflächenspannung sinkt, der Tropfen wird flacher, bis er die Eisennadel wieder berührt.

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich eine weitere Theorie entwickeln, die wir bis vor einiger Zeit ebenfalls vertreten haben. Danach sollte die Oberflächenspannung mit immer negativer werdendem Potential zunehmen und damit auch die kugeligere Gestalt des Tropfens. Eine physikalisch-mechanistische Erklärung liegt darin, daß die negative Ladung sich vorzüglich auf der Oberfläche des Quecksilbers ansammelt und daß die Kugeloberfläche die energetisch günstigste Ladungsverteilung gewährleistet [25]. Danach wäre das Kugeligwerden des Tropfens bei Berührung mit Eisen und dem Aufbringen der negativen Ladung erklärbar.

#### 4. ERKLÄRUNG DER VORGÄNGE BEIM PULSIERENDEN QUECKSILBERHERZ MIT HILFE DER „ELEKTROKAPILLARITÄT“

Erstaunlich bleibt jedoch in diesem Zusammenhang die Beobachtung von Pfaff, daß die Berührung des Quecksilbertropfens mit Eisen in starker Natronlauge zu einer Abflachung des Tropfens führt. In Natronlauge sollte das Quecksilber aber ein negativeres Potential haben, d.h. eine größere Elektronendichte, was nach der soeben gebildeten Theorie zu einer kugeligeren Gestalt führen müßte. Tatsächlich ergeben Messungen mit jeweils gleichen Mengen Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ , als Elektrolyt ein Potential von  $+0,10 \text{ V}$ , das deutlich negativer als das in Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ , von  $+0,60 \text{ V}$  ist. Beim Berühren mit der Eisennadel trat aber keine Veränderung der Gestalt des Quecksilbertropfens mehr ein. Dies könnte man mit der nur noch geringen Negativierung des Potentials von Quecksilber erklären.

Ein Ergebnis bleibt aber völlig unerklärlich, das schon Runge in Erstaunen setzte: „Cadmium und Zink wirken nicht wie Eisen. [...]“ [1]. Das heißt, es treten keine Oszillationen auf, obwohl durch den Kontakt mit Zink das Potential des Quecksilbers noch weiter abgesenkt und damit nach der vorhin geschilderten Theorie die Oberflächenspannung noch weiter anwachsen und damit der Tropfen kugelig werden müßte.

Ein Versuch, bei dem wieder wie im Versuch 3 die Potentialmessung mit dem Computer erfaßt werden soll, soll Aufschluß darüber geben.

#### Versuch 4. Das Quecksilberherz mit Zink als negativer Elektrode

##### Durchführung:

Der Versuch wird wie in Versuch 3 (zusätzlich benötigt man ein Zinkblech und Platindraht) durchgeführt. Wegen der Wasserstoffentwicklung am Zink (Nebenreaktion) wird das Zinkblech in einiger Entfernung zu dem Quecksilber in den Elektrolyten gestellt. Das Zinkblech wird mit einem Platindraht verbunden, der nun so justiert wird, daß er das Quecksilber gerade berührt. Vorher mißt man die Ruhepotentiale des Quecksilbers und des Zinks.

##### Beobachtungen:

Bei Berührung des Quecksilbers mit der Drahtspitze tritt keine Kontraktion auf, der Quecksilbertropfen bleibt flach.

**Auswertung und Interpretation:**

Das Ruhepotential des Quecksilbers liegt bei +600 mV, das von Zink bei -780 mV. Beim Berühren der Quecksilberoberfläche mit der Spitze des mit dem Zinkblech verbundenen Platindrahtes tritt keine sichtbare Veränderung der Tropfengestalt und damit keine Oszillation ein. Das gemeinsame Potential liegt bei -600 mV, also deutlich unterhalb des gemeinsamen Potentials von Quecksilber mit Eisen von -150 mV, das eine so deutliche Veränderung der Tropfengestalt hervorgerufen hatte (Abb. 5).

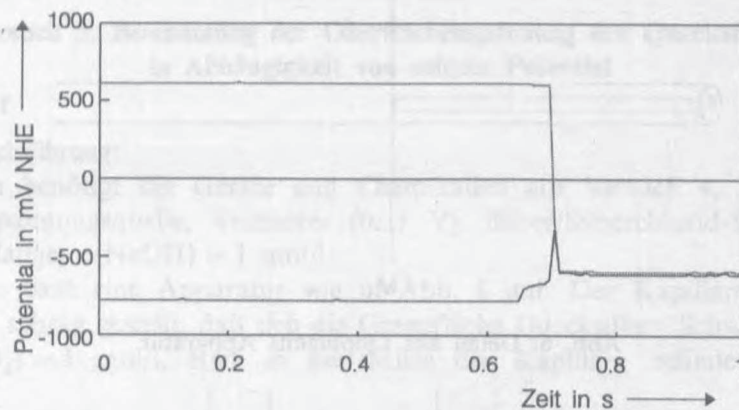


Abb. 5. Potential/Zeitverlauf des Quecksilberherzens mit Zink als negativer Elektrode

Die hieraus zu ziehende Schlußfolgerung ist, daß die vorhin ausgesprochene Theorie nicht zutreffen kann und daß ein komplexerer Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potential des Quecksilbers bestehen muß.

Der bereits erwähnte Gabriel Lippmann (1845–1921) war nun der erste, der umfangreiche Studien zum Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potential des Quecksilbers durchgeführt hatte. Der französische Physiker Gabriel Lippmann wurde am 16.08.1845 in Hollerich (Luxemburg) geboren. Er studierte Physik in Paris, bei Kirchhoff und Kühne in Heidelberg und bei von Helmholtz in Berlin. Kühne zeigte ihm das Experiment des pulsierenden Quecksilberherzens, das Lippmann zu seinen bahnbrechenden Untersuchungen der Abhängigkeit von Oberflächenspannung und Potential des Quecksilbers anregte und die schließlich in der Erkenntnis der sogenannten Elektrokapillaritätskurve kulminierten. 1878 wurde Lippmann Professor für mathematische Physik an der Sorbonne in Paris. Der Konstruktion des Kapillarelektrometers folgten Untersuchungen des piezoelektrischen Effekts. 1891 entwickelte Lippmann als erster eine Methode zur Erzeugung beständiger Farbfotographien. Für diese Arbeiten erhielt er 1908 den Nobelpreis für Physik. Lippmann starb 1921 auf einer Reise von Kanada nach Frankreich an Bord des Dampfschiffes „La France“ [26].

Lippmann bediente sich bei seinen Untersuchungen im Jahre 1873 eines Apparates, dessen wesentlicher Teil eine teilweise mit Quecksilber gefüllte Kapillare war, deren anderer Teil mit Schwefelsäure gefüllt war (Abb. 6). Durch Anlegen einer Spannung konnte Lippmann den Meniskus der Quecksilber/Schwefelsäure-Grenzfläche in der Kapillare verschieben und so auf die Oberflächenspannung schließen.

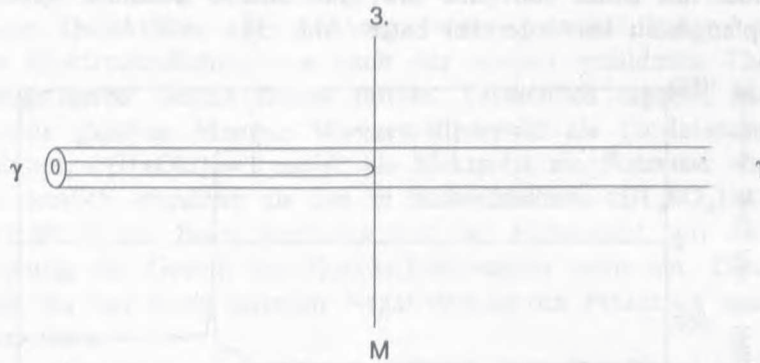


Abb. 6: Detail aus Lippmanns Apparat

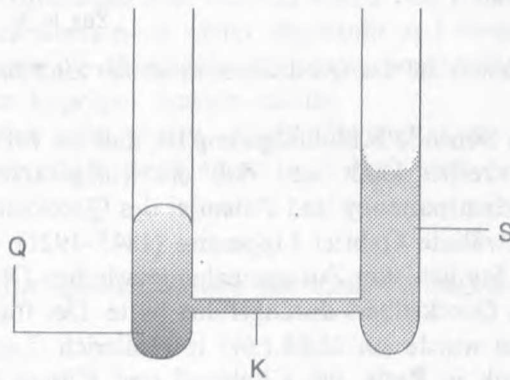


Abb. 7. Nachgebaute Apparatur zur Bestimmung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom herrschenden Potential am Quecksilber

Q – Quecksilber, K – Kapillare, S – Schwefelsäure/Natronlauge

Lippmann schrieb:

Vorliegende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Professor Kirchhoff ausgeführt, dem ich für seinen Rath und gütige Unterstützung meinen herzlichsten Dank schuldig bin. – Es wäre wohl schwierig gewesen, Beziehungen zwischen den elektrischen Variablen und den sogenannten Capillarconstanten a priori aufzusuchen; ich gelangte in der That nur allmählig dazu, indem ich von einem Experimente ausging, das ich Hrn. Prof. W. Kühne in Heidelberg verdanke, [...] Versuche, die ich nun ausführlicher mittheilen will, haben gezeigt: daß die

Capillarconstante (Oberflächenspannung, Coefficient der Laplaceschen Formel) an den Berührungsflächen von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure eine stetige Function ist von der elektromotorischen Kraft der Polarisation an derselben Oberfläche. [14]

Man kann diese Versuche mit einem selbstgebauten Gerät durchführen. Es handelt sich dabei um zwei Reagenzgläser, die durch eine Kapillare,  $\varnothing$  2 mm, miteinander verbunden sind (Abb.7).

#### Versuch 5. Bestimmung der Oberflächenspannung des Quecksilbers in Abhängigkeit von seinem Potential

##### Durchführung:

Man benötigt die Geräte und Chemikalien aus Versuch 4, zusätzlich Gleichspannungsquelle, Voltmeter (0...1 V), Silber/Silberchlorid-Elektrode, Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ .

Man baut eine Apparatur wie in Abb. 8 auf. Der Kapillarenapparat wird so schräg gestellt, daß sich die Grenzfläche Quecksilber/ Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ , etwa in der Mitte der Kapillare befindet. In die

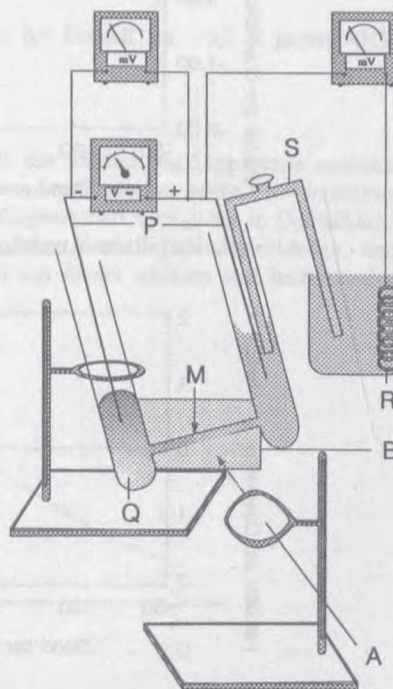


Abb. 8. Versuchsaufbau zur Bestimmung der Oberflächenspannung des Quecksilbers in Abhängigkeit von seinem Potential

P – Platindraht, S – Salzbrücke, M – Meniskus,  
R – Referenzelektrode, B – Millimeterpapier,  
A – Auge des Betrachters

Schwefelsäure und in das Quecksilber tauchen Platindrähte, die mit einer regelbaren Spannungsquelle verbunden sind.

Die Spannung zwischen den Elektroden kann mittels eines Voltmeters gemessen werden. Das Potential der in die Schwefelsäure tauchenden Elektrode wird gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode bestimmt, so daß das Potential der Quecksilberelektrode berechnet werden kann. Mit Hilfe eines Millimeterpapiers können die Veränderung des Quecksilbermeniskus festgehalten werden, dabei ist durch eine an ein Stativ angebrachte Klemme auf immer den gleichen Blickwinkel zu achten.

#### Auswertung und Interpretation:

Man notiert die erhaltenen Wertepaare Potential des Quecksilbers/ Abweichung des Meniskus vom Anfangswert. Sie werden in ein Diagramm eingetragen (Abb. 9). Der Versuch wird mit Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ , wiederholt. Es ergibt sich ein Graph wie in Abb. 10. Die beiden

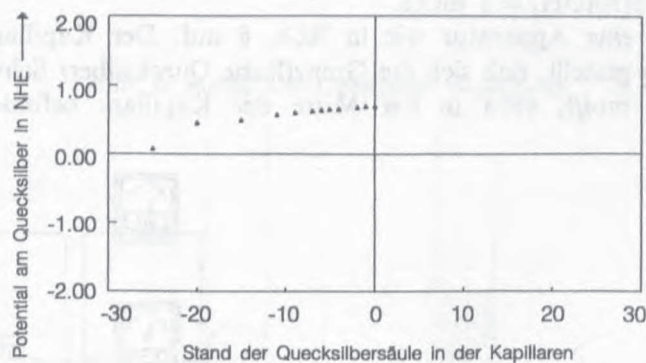


Abb. 9. Kapillare Ausdehnung des Quecksilbers in Schwefelsäure

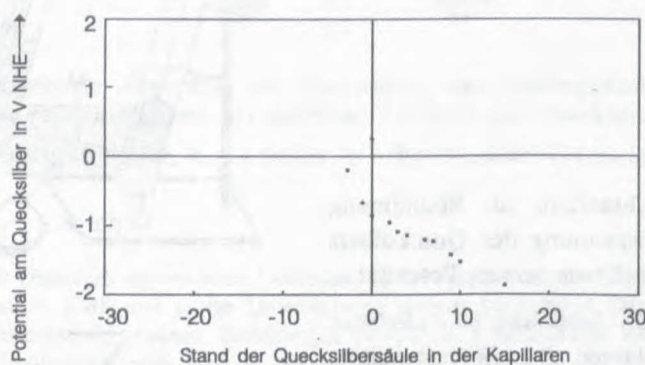


Abb. 10. Kapillare Ausdehnung des Quecksilbers in Natronlauge



Kurven können vereinigt werden, und man erhält eine Kurve, die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers vom Potential über einen weiten Potentialbereich beschreibt (Abb. 11). Diese Kurve bezeichnet man in Anlehnung an Lippmann als Elektrokapillaritätskurve.

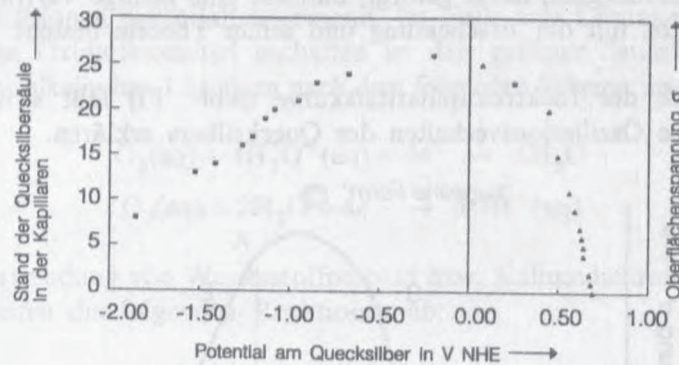


Abb. 11. Elektrokapillaritätskurve

Die von Lippmann erhaltene Elektrokapillaritätskurve ist in dem berühmten Buch von Wilhelm Ostwald „Elektrochemie“ beschrieben (Abb. 12). Dort heißt es:

Wie man sieht, erreicht bei dem Werthe von etwa 0,9 Daniell [ca.  $-0,2$  V gegen NHE] die Oberflächenspannung ein Maximum.

Weiter unten fährt Ostwald fort:

Wie alle neuen und ungewohnten Dinge hatte auch die Entdeckung Lippmanns zunächst ziemlich eifrigen Widerspruch erfahren, doch vermochte der Entdecker leicht, die Irrthümer seiner Gegner nachzuweisen. Allerdings ist durch diese Gegnerschaft wenigstens in Deutschland einige Zeit lang eine eingehendere Beschäftigung mit diesen Sachen behindert worden, und noch jetzt macht sich vielfach eine geringe Vertrautheit mit diesen schönen und interessanten Erscheinungen geltend. [17]

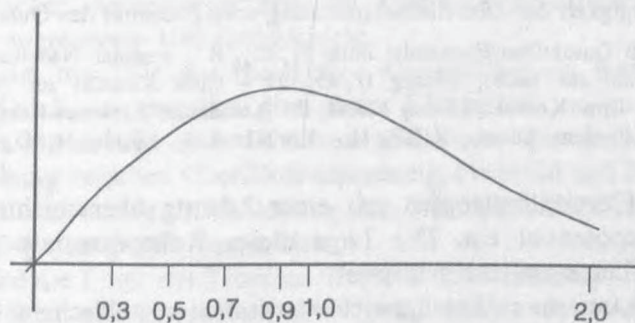


Abb. 12. Elektrokapillaritätskurve nach Lippmann [17]

Die Elektrokapillaritätskurve ist auch bei den Untersuchungen an der Quecksilbertropfelektrode erhalten worden [22].

Bis heute hat die eigentümliche Bezeichnung Elektrokapillarität, die auf die historischen Untersuchungen Lippmanns an mit Quecksilber gefüllten Kapillaren zurückgeht, dafür gesorgt, daß nur eine geringe Vertrautheit, wie Ostwald sagte, mit der Erscheinung und seiner Theorie besteht.

Mit Hilfe der Elektrokapillaritätskurve (Abb. 13) läßt sich nun das eigentümliche Oszillationsverhalten des Quecksilbers erklären.

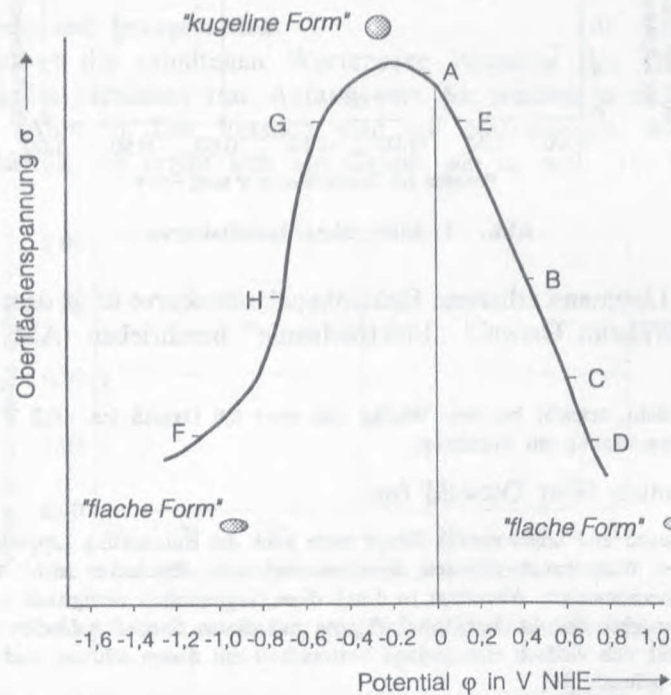
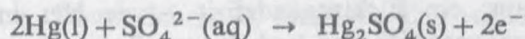
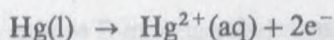


Abb. 13. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Potential des Quecksilbers mit:

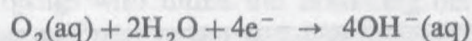
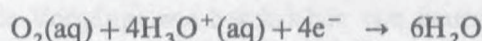
A – Kontaktabriß Quecksilber/Eisennadel unter  $H_2SO_4$ , B – erneuter Nadelkontakt (Eisen), C – Ohne Kontakt zur Nadel, Lösung  $H_2SO_4$ , D – Ohne Kontakt zur Nadel, Lösung  $H_2SO_4/H_2O_2$ , E – Ohne Kontakt, Lösung NaOH, F – Kontaktabriß inverses Herz, G – Kontakt Aluminium, Lösung NaOH, H – Kontakt Zink, Lösung  $H_2SO_4$

Wird der Quecksilbertropfen mit einer Lösung überschichtet, so stellt sich ein Ruhepotential ein. Die Lage dieses Ruhepotentials wird durch verschiedene Gleichgewichte bestimmt.

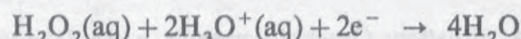
Zunächst kann man Gleichgewichte zwischen metallischem Quecksilber und Quecksilberverbindungen in der Lösung bzw. auf der Oberfläche des Quecksilbers betrachten, z.B.



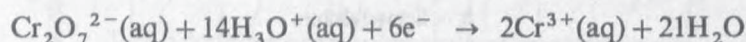
Da die verwendeten Lösungen keine Quecksilber-Ionen enthalten, sind andere Reaktionen potentialbestimmend. Im Falle von Lösungen, die keine zusätzlichen Oxidationsmittel enthalten ist dies gelöster Sauerstoff, der in sauren bzw. alkalischen Lösungen nach dem folgenden Schema umgesetzt wird.



Bei Verwendung von Wasserstoffperoxid bzw. Kaliumdichromat in saurer Lösung laufen die folgenden Reaktionen ab:



bzw.



Es zeigt sich, daß das Ruhepotential in allen verwendeten Lösungen im positiven Bereich der Potentialskala liegt (Abb. 13, Punkte C, D und E) daß heißt, es wird immer eine gewisse Menge von Elektronen des Quecksilbers an ein Oxidationsmittel übertragen.

Da in die potentialbestimmenden Redoxgleichungen immer auch  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen eingehen, wird verständlich, daß die Lage des Ruhepotentials stark pH-abhängig sein muß. Dies ist beispielsweise an der Lage der Ruhepotentiale des Quecksilbers unter Schwefelsäure bei etwa +600 mV und Natronlauge bei etwa +100 mV zu erkennen.

Der Quecksilbertropfen lädt sich also geringfügig positiv auf, gleichzeitig bilden sich Anionen aufgrund der beschriebenen Reaktionen, die in Folge elektrostatischer Anziehungskräfte die Quecksilberoberfläche belegen: sie bilden die sogenannte Helmholtzschicht.

Verwendet man für das metallische Quecksilber ein einfaches Elektronen-Gas-Modell, so bedeutet dies einen Überschuß an positiv geladenen Quecksilber-Ionen bzw. einen Elektronendefizit im Quecksilbertropfen. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Potential und Ladungszustand des Quecksilbers sowie die Ableitung der Elektrokapillaritätsparabel ist bei Hamann [24] quantitativ beschrieben.

Nun wird die Form des Tropfens durch die herrschenden Kohäsions-Kräfte bestimmt. Sind die Kohäsionskräfte groß, nähert sich der Tropfen der Kugelform, also der Gestalt mit der geringsten Oberfläche. Sind die Kräfte kleiner, so wird der Tropfen eine relativ dazu flachere Form annehmen.

Die beschriebenen Ladungsverteilungen im Tropfen wirken sich nun auf die Kohäsionskräfte aus: ein Elektronendefizit – wie hier im Ruhepotential – entspricht einer unausgeglichene Ladungsverteilung, die zu einer Abnahme der Kohäsionskräfte führt: der Tropfen ist relativ flach.

Gleichzeitig ist für die Bildung der Helmholtzschicht die flachere Form wegen der größeren Oberfläche günstiger als die kugelige Form des Tropfens (Abb. 14a). Beim Ruhepotential des Quecksilbers, bei C bzw. D in Abb. 13, hat der Tropfen eine relativ flache Form.

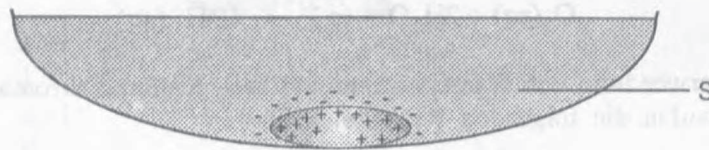


Abb. 14a. Situation: Quecksilbertropfen unter Schwefelsäure

S – Schwefelsäure

Werden dem Tropfen nun durch die Eisennadel Elektronen zugeführt, so fällt das Potential auf etwa  $-150$  mV ab, das heißt die Ladungsverhältnisse ändern sich im Sinne eines Ladungsausgleichs. Damit steigen die Kohäsionskräfte innerhalb des Tropfens. Gleichzeitig löst sich die stabile aus Anionen bestehende Helmholtzschicht auf (Abb. 14b).

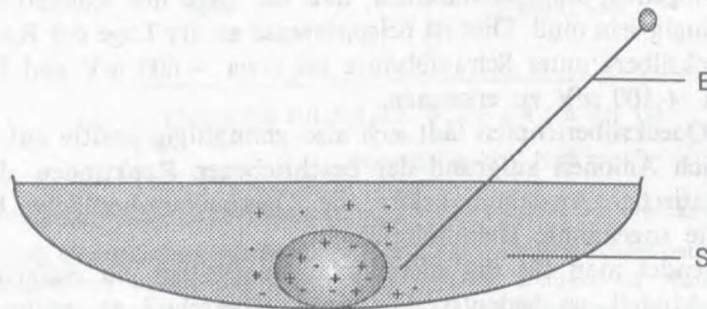


Abb. 14b. Situation: Kontraktion nach Elektronenzufuhr, Quecksilbertropfen unter Schwefelsäure nach Elektronenzufuhr

E – Eisennadel, S – Schwefelsäure

Infolgedessen nimmt der Tropfen eine der Kugel angenähertere Form an, und verliert damit den Kontakt zur Eisennadel. In der Funktion Oberflächenspannung/Potential ist dieser Zustand mit A (Abb. 13) gekennzeichnet.

Die zugeführten Elektronen treten nun langsam auf das Oxidationsmittel in der Lösung über. Dieser Schritt ist somit für die Frequenz der Oszillation geschwindigkeitsbestimmend. Das Potential des Quecksilbers wird durch den Elektronenübergang langsam positiver und nähert sich so dem Wert des Ruhepotentials an (Abb. 3). Aber bereits vor Erreichen des Ruhepotentials ist der Tropfen wieder so flach geworden, daß der Kontakt zur Eisennadel wieder hergestellt wird; dies kann je nach Positionierung der Eisennadel schon bei einem Potential von +400 mV (Punkt B, Abb. 13) der Fall sein. Damit beginnen die Vorgänge wie beschrieben von neuem. Die Schnelligkeit des Elektronenübergangs wird durch die Erhöhung der Konzentration des Oxidationsmittels vergrößert.

Dieser Zusammenhang wird in Abb. 15 deutlich:

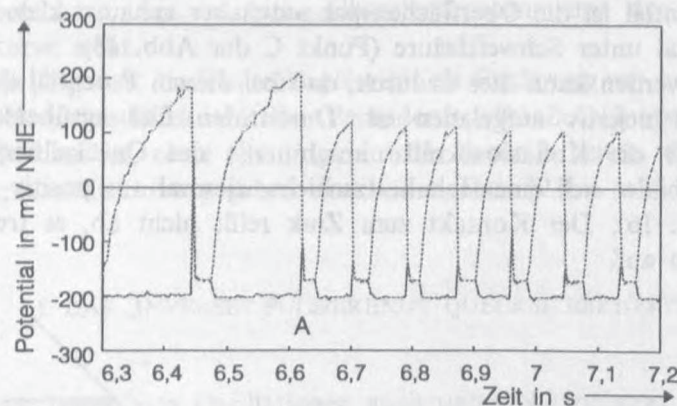


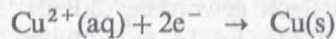
Abb. 15. Änderung der Schwingungsfrequenz durch Zugabe von Oxidationsmittel

A - Zeitpunkt der Zugabe von  $H_2O_2$

Zu der oxidationsmittelfreien Lösung wurde zum Zeitpunkt A Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Es ist zu erkennen, wie daraufhin die Schwingungsfrequenz steigt. Das heißt, die Schwingungsfrequenz ist abhängig von Konzentration und Art des vorhandenen Oxidationsmittels. Im Falle von Lösungen, die keine zusätzlichen Oxidationsmittel enthalten, kommt das System nach kurzer Zeit zum Erliegen. Die Diffusion des Luftsauerstoffs in die Lösung ist zu langsam, um eine kontinuierliche Oxidation zu gewährleisten.

Die bei starken Oxidationsmitteln auftretende Hautbildung auf der Quecksilberoberfläche ist eine Nebenreaktion. Hautbildung wie Abbau haben auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers und die durch ihre Veränderung hervorgerufenen Kontraktionen keinen Einfluß, außer daß die sekundär gebildeten Quecksilberverbindungen, z.B.  $Hg_2SO_4$ , als Oxidationsmittel dienen können.

Mit Hilfe der beiden gewonnenen Vorstellungen können auch die übrigen von Runge durchgeführten Versuche erklärt werden. Wird der Quecksilbertropfen unter Schwefelsäure mit einem Kupfersulfat-Kristall berührt, so dienen die Kupfer(II)-Ionen als Oxidationsmittel. Das nach



entstandene Kupfer wird von Quecksilber unter Amalgambildung gelöst.

Erklärt werden kann nun auch, weshalb in Versuch 4 bei Berührung mit Zink keine Oszillationen zu erreichen sind. Das Potential des Quecksilbers fällt bei Berührung auf etwa  $-700$  mV ab (Punkt H der Abb. 13). Bei diesem Potential ist die Oberflächenspannung aber genauso klein wie beim Ruhepotential unter Schwefelsäure (Punkt C der Abb. 13).

Erklärt werden kann dies dadurch, daß bei diesem Potential der Quecksilbertropfen negativ aufgeladen ist. Durch den Ladungsüberschuß verkleinern sich die Kohäsionskräfte im Inneren des Quecksilbers, an der Oberfläche bildet sich eine Helmholtzschicht, diesmal aus positiv geladenen Ionen (Abb. 16). Der Kontakt zum Zink reißt nicht ab, es treten keine Oszillationen auf.

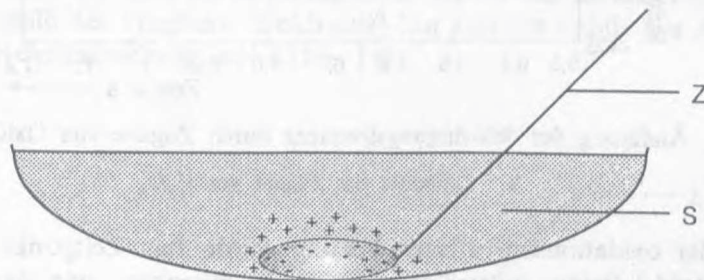


Abb. 16. Situation: Kontakt mit Zink

Z – Zinknadel, S – Schwefelsäure

Verwendet man Natronlauge als Elektrolyten, so lassen sich in der Anordnung nach Runge keine Oszillationen hervorrufen, auch nicht bei Verwendung starker Oxidationsmittel. Die Erklärung dafür ist folgende: Das Ruhepotential des Quecksilbers unter Natronlauge liegt bei etwa  $+100$  mV, entsprechend einer verhältnismäßig starken Krümmung des Tropfens (Punkt E der Abb. 13). Werden diesem System nun durch die Eisennadel Elektronen zugeführt, dann erfährt der Tropfen zwar eine

Potentialverschiebung bis hin zu  $-150$  mV (Punkt A der Abb. 13), aber die damit erreichte Änderung der Oberflächenspannung ist sehr gering. Der Toleranzbereich der Nadelpositionierung ist so klein, daß Oszillationen faktisch nicht erreicht werden können.

Anderweitige Untersuchungen zum Mechanismus der Oszillationen beim pulsierenden Quecksilberherz unter Einbeziehung der Elektrokapillarität sind in neuerer Zeit von Shu-Wei Lin, Joel Keizer, Peter A. Rock und Herbert Stenschke durchgeführt worden [18,19].

In [19] wird gezeigt, daß die Elektrokapillaritätskurve je nach Art der Ionen im Elektrolyten und auch in Abhängigkeit einer Haut von  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ihren Charakter und die Lage ihres Maximums etwas verändert. Darüber hinaus werden die Potentialkurven des Quecksilbers mit einem theoretischen Modell berechnet, das in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Potentialkurve steht.

Auch in [20] wird die Elektrokapillarität als Erklärung mit herangezogen. Freise erklärte den Effekt mit der Veränderung bei Zufluß von Elektronen auf das Quecksilber, ohne allerdings auf die Besonderheiten, die durch die Elektrokapillaritätskurve gegeben sind, einzugehen [23].

#### 5. DAS „INVERSE“ PULSIERENDE QUECKSILBERHERZ

Dennoch lassen sich Oszillationen auch unter Natronlauge hervorrufen. Es ist dies in einer Anordnung möglich, die man als das „inverse“ Herz bezeichnen könnte [siehe auch 18,19]. Erniedrigt man das Potential auf etwa  $-1,0$  bis  $-1,2$  V, so hat der Tropfen eine sehr flache Form erreicht (Punkt F der Abb. 13). Löst man nun den Kontakt mit dem „Potentialgeber“, so fließen die Elektronen langsam auf ein Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Kaliumchromat) ab.

Der Tropfen nimmt allmählich eine kugeligere Gestalt an. Es ist nun klar, daß der Kontakt mit dem negativeren „Potentialgeber“ von oben zu erfolgen hat, um Oszillation hervorzurufen.

#### Versuch 6. Das „inverse“ pulsierende Quecksilberherz

##### Durchführung:

Man baut eine Versuchsanordnung wie in Abb. 20 auf. Zur Erreichung eines negativen Potentials von etwa  $-1,2$  V verwendet man ein Aluminiumblech,

daß in die Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ , als Elektrolyt-Lösung eintaucht. Das Aluminiumblech ist mit einem Platindraht verbunden, dessen Spitze oberhalb des Quecksilbertropfens im geeigneten Abstand gehalten wird. Als Oxidationsmittel wird z.B. Wasserstoffperoxid verwendet.

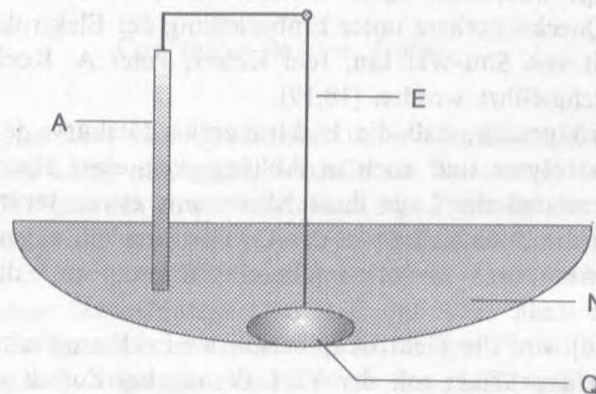


Abb. 17. Versuchsaufbau zum „inversen“ Quecksilberherz

A – Aluminiumblech, E – Eisennadel, N – Natronlauge, Q – Quecksilber

#### Auswertung und Interpretation:

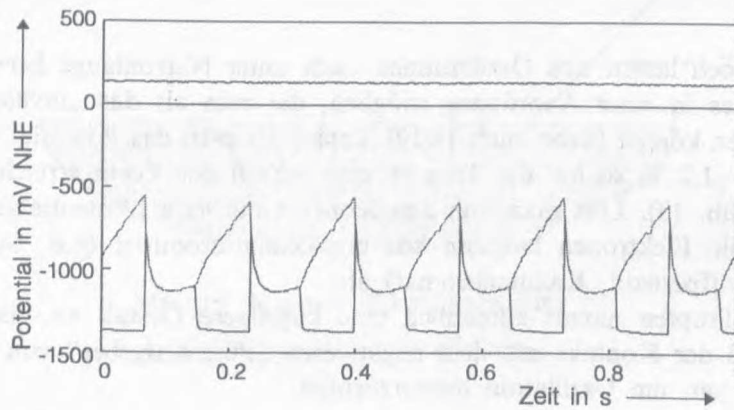
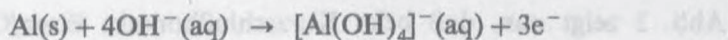


Abb. 18. Potential/Zeitverlauf am „inversen“ Quecksilberherz

Man beobachtet regelmäßige Oszillation, die mit Hilfe eines Computers aufgenommen und verarbeitet werden können (Abb. 18). Das Ruhepotential des Quecksilbers beträgt etwa  $+0,125 \text{ V}$ , daß des Aluminiums ca.  $-1,37 \text{ V}$ .

Beim Kontakt mit dem Aluminiumblech werden Elektronen auf das Quecksilber übertragen, die am Aluminium nach





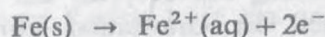
erzeugt werden.

Das gemeinsame Potential beträgt zunächst etwa  $-0,8$  V, um dann auf ca.  $-1,1$  V abzufallen. Der Kontakt zwischen Draht und Quecksilber bleibt bei diesem Potential wahrscheinlich auf Grund von Adhäsionskräften eine Zeit lang erhalten. Nach dem Abreißen des Kontakts nimmt das Aluminium sofort sein Ruhepotential wieder an, während der Elektronenübergang von Quecksilber auf das Oxidationsmittel nur langsam erfolgt und dadurch sein Potential nur allmählich positiver wird. Damit wird die Form des Tropfens wieder kugeliger, bis schließlich bei etwa  $-0,5$  V (Punkt G der Abb. 13) der Kontakt zur Nadel wieder hergestellt ist und der Vorgang von neuem beginnen kann.

#### 6. ENERGETISCHE BETRACHTUNGEN ZUM PULSIERENDEN QUECKSILBERHERZ

Von besonderem Interesse muß es sein, einen Einblick in die energetischen Vorgänge beim pulsierenden Quecksilberherz zu gewinnen. Sicher ist, daß die kinetische und potentielle Energie des schwingenden Quecksilbertropfens aus dem Energieinhalt der elektrochemischen Zelle Eisen/Quecksilber bzw. den an diesen Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen stammt.

Die Betrachtung der Abb. 3 und 4 macht nun eine genauere Abschätzung der energetischen Verhältnisse möglich. Nach Abb. 3 beträgt das Ruhepotential des Quecksilbers  $+0,6$  V, das des Eisens  $-0,2$  V. Danach beträgt die Ruheklemmspannung dieser elektrochemischen Zelle  $0,8$  V. Sie wird im wesentlichen durch die chemischen Reaktionen am Eisen:



und am Quecksilber:



bestimmt.

Die maximal gewinnbare elektrische Energie (bezogen auf den Formelum-satz) wäre demnach

$$\begin{aligned} W_{\text{max}} &= -2 \cdot 0,8 \text{ V} \cdot 96485 \text{ As} \\ &= -154,38 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Abb. 3 zeigt nun, daß beim Kurzschlußkontakt Eisen/Quecksilber die vom Eisen kommenden Elektronen vom Potential  $-200$  mV auf ein Potential von ca.  $-150$  mV, d.h. um  $50$  mV angehoben werden.

Nach Abb. 4 werden etwa  $0,2$  mC =  $0,2$  mAs Ladung bei einem Zyklus übertragen. Demnach wird je Schwingungszyklus eine elektrische Energie von

$$\begin{aligned} W &= -50 \text{ mV} \cdot 0,2 \text{ mAs} &= -10 \text{ mV} \cdot \text{mAs} \\ &= -10 \cdot 10^{-6} \text{ VAs} &= -10 \cdot 10^{-6} \text{ J} \end{aligned}$$

freigesetzt.

Allein diese Energie bedingt die Änderung der Oberflächenspannung und das Kugeligwerden des Quecksilbertropfens. Letzteres bedeutet einen Massentransport gegen die Gravitation (Abb. 19).

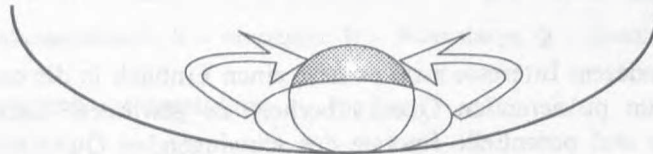


Abb. 19. Modell zur Abschätzung der geleisteten mechanischen Arbeit

Folgende Überlegung kann zur Abschätzung der mechanischen Energie dienen: Ein Quecksilbertropfen von  $2$  ml Volumen und z.B.  $2,5$  cm Durchmesser, wie er in unseren Versuchen zur Anwendung kam, wird bei der Übertragung der elektrischen Energie kugeliger, was nach unseren Abschätzungen einer Erhöhung des Tropfens um  $0,5$  mm entspricht. Die Tropfengestalt ist aufgrund der Gravitation sehr abgeplattet und wird deshalb am besten näherungsweise durch eine Kugelschicht beschrieben (Abb. 20).

Die Kugelschicht hat eine Höhe von  $0,35$  cm. Unterhalb dieser Kugelschicht befindet sich noch ein Kugelsegment aufgrund der Krümmung der Schale von ca.  $0,5$  ml.

Die Kugelschicht besitzt ein Volumen von

$$\begin{aligned} V &= 1/6\pi \cdot h \cdot (3\delta_1^2 + 3\delta_2^2 + h^2) \\ \text{mit } h &= 0,35 \text{ cm, } \delta_1 = 1,25 \text{ cm, } \delta_2 = 1,1 \text{ cm, d.h.} \\ V &= 1,55 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

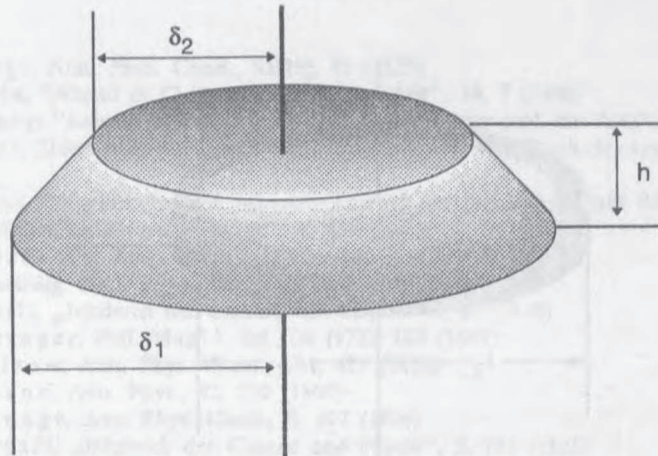


Abb. 20. Kugelschicht

$\delta_1, \delta_2$  – Radien der begrenzenden Kreise,  $h$  – Höhe der Schicht

Bei der Kontraktion des Quecksilbers findet formal eine Erhöhung der Kugelschicht um 0,5 mm statt, wobei die angehobene Masse Quecksilber aus einem Ringkörper stammt.

Zur Bestimmung der angehobenen Quecksilbermasse kann man sowohl das Volumen der aufgesetzten Kugelschicht als auch das des Ringkörpers heranziehen. Auf die obere Kugelschichtfläche vom Radius  $\delta_2 = 1,1$  cm wird eine weitere Kugelschicht aufgesetzt, deren oberer Radius  $\delta_3 = 1,08$  cm und deren Höhe 0,05 cm betragen. Daraus ergibt sich ein Kugelschichtvolumen von  $V = 0,187$  cm<sup>3</sup>. Damit wird eine Masse von 2,53 g Quecksilber angehoben.

Bei der Berührung des Quecksilbertropfens mit der Eisennadel kontrahiert die Kugelschicht im Durchmesser um 1,5 mm.

Bei der Berechnung des Volumens eines zylindrischen Ringes (Abb. 21) mit dem mittleren äußeren Radius 1,175 cm und einem mittleren inneren Radius von 1,100 cm ergibt sich das Volumen

$$V = \pi \cdot h \cdot (r_1^2 - r_2^2) = 0,188 \text{ cm}^3$$

Damit errechnet sich auch hier eine angehobene Masse von 2,53 g Quecksilber.

Diese Masse wird von einer mittleren Höhe 0,35/2 cm auf eine mittlere Höhe von 0,35/2 cm + 0,05/2 cm gehoben. Die dazu nötige Energie beträgt

$$\begin{aligned} W &= m \cdot g \cdot h = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} = \\ &= 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ J} \end{aligned}$$

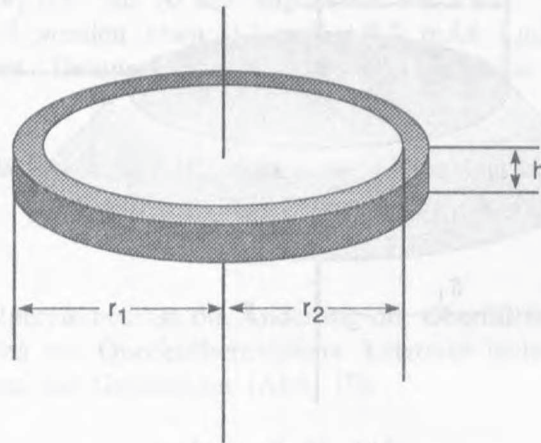


Abb. 21. Ringkörper

Dieser Energiebetrag steht in guter Übereinstimmung mit der zugeführten elektrischen Energie von  $10 \cdot 10^{-6}$  J je Zyklus.

Die beim Abfluß der Elektronen vom Quecksilber auf das Oxidationsmittel abgegebene Energie wird wie üblich bei Redoxreaktionen bei direktem Kontakt der Reaktionspartner in Form von Wärme frei.

Beim Abfließen der Elektronen vom Quecksilber erhöht sich sein Potential, der Tropfen wird flacher. Die aufgenommene potentielle Energie wird in kinetische Energie umgewandelt und durch das Verdrängen der umgebenden Lösung auf diese übertragen. Letztlich wird durch Reibung auch dieser Energiebetrag in Wärme umgewandelt.

Bei den Schwingungen handelt es sich um sogenannte erzwungene Schwingungen, denn sie werden aufgrund des Kontakts mit der Eisennadel, d.h. in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Abflusses der Elektronen vom Quecksilber erregt. Die Schwingungsfrequenz wird nur in seltenen Fällen der Eigenschwingungsfrequenz des Quecksilbertropfens entsprechen. Doch ist nach [27] gerade bei erzwungenen Schwingungen die die Anregung von Ober- und Kombinationsschwingungen leicht möglich. Das ist auch beim pulsierenden Quecksilberherz zu erkennen, wo sehr häufig die erzwungene Grundschiwingung durch Ober- bzw. Kombinationsschwingungen (drei-, fünf-, und sechseckige Schwingungsfiguren) überlagert wird.

Herrn Professor Dr. Zygmunt Kozłowski,  
 Fachbereich Chemie der Universität Łódź, zum 70.  
 Geburtstag gewidmet.

## LITERATUR

- [1] F. Runge, *Ann. Phys. Chem.*, **91**(15), 96 (1829)
- [2] A. Volta, "Annali di Chimica e Storia Naturale", **18**, 7 (1800)
- [3] W. Henry, "Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts", **4**, 117 (1800)
- [4] J. Ritter, Zitiert nach W. Ostwald, *Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre*, Leipzig (1896)
- [5] J. Ritter, "Magazin für den neuesten Zustand der Naturkunde mit Rücksicht auf die dazu gehörigen Hilfswissenschaften", **4**, 639 (1802)
- [6] A. C. Gerboin, *Ann. Chim.*, **41**, 196 (1802)
- [7] Oberst Hellwig, *Ann. Phys.*, **32**, 289 (1809)
- [8] L. Nobili, "Jahrbuch der Chemie und Physik" **3**, 40 (1828)
- [9] J. W. Draper, *Phil. Mag. J. Sci.*, **26** (172), 185 (1845)
- [10] A. Paalzow, *Ann. Phys. Chem.*, **104**, 413 (1859)
- [11] P. Ermann, *Ann. Phys.*, **32**, 290 (1809)
- [12] F. F. Runge, *Ann. Phys. Chem.*, **8**, 107 (1826)
- [13] C. H. Pfaff, "Jahrbuch der Chemie und Physik", **3**, 192 (1826)
- [14] G. Lippmann, *Ann. Phys. Chem.*, **225**(194), 547 (1873)
- [15] D. Repenning, *Der Chemieunterricht, Elektrochemie in der Sekundarstufe II*, Stuttgart (1978), S. 40
- [16] H. Möllencamp, B. Flintjer, W. Jansen, *Chem. Kon.*, **1**, 117 (1994)
- [17] W. Ostwald, *Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre*, Leipzig (1896), S. 1026
- [18] Shu-Wai Lin, J. Keizer, P. A. Rock, H. Stenschke, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**(9), 4477 (1974)
- [19] J. Keizer, P. A. Rock, Shu-Wai Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 5637 (1979)
- [20] D. Avnir, *J. Chem. Educ.*, **66**(3), 211 (1989)
- [21] C. H. Hamann, "Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht", **1**, 20 (1993)
- [22] J. Heyrovsky, *Polarographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1985)
- [23] W. Carius, V. Freise, *Ges. Deutsch. Chem. (Chemieunterricht)*, **8**, 114 (1986)
- [24] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie I, Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*, Weinheim (1975), S. 160
- [25] W. Jansen, M. Kenn, B. Flintjer, R. Peper, *Medienmappe zur Elektrochemie*, Köln, (1984)
- [26] H. W. Wilson, *Nobel Prize Winners: Biographical Dictionary*, New York (1987), S. 636
- [27] K. Magnus, *Schwingungen*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1961), S. 204

Hartwig Möllencamp, Bolco Flintjer, Walter Jansen

200 LAT „PULSUJĄCEGO SERCA RTĘCI”  
PRZYCZYNEK DO HISTORII FASCYNUJĄCEGO  
ELEKTROCHEMICZNEGO DOŚWIADCZENIA

„Pulsujące serce rtęci” od czasu jego odkrycia przez Aleksandra Voltę w roku 1800 wzbudziło zainteresowanie wielu badaczy. W roku 1829 Friedlieb Ferdinand Runge nadał temu doświadczeniu ostateczny kształt. Z biegiem lat znajdowano rozmaite wyjaśnienia tego doświadczenia. Badania Lippmanna pokazały, że zależność napięcia powierzchniowego rtęci od potencjału można opisać nieliniową krzywą elektrokapilarną. Nasze obserwacje zmiany potencjału rtęci, wsparte komputerowo, doprowadziły do zadowalającego wyjaśnienia tego fenomenu.