

Die Elektrokapillarkurve des Galliums. II ¹

Von A. Murtazajew und A. Gorodetzkaia

Die Elektrokapillarkurve des Galliums wurde von A. Frumkin und A. Gorodetzkaia gemessen. Sie erhielten für den Wert der maximalen Grenzflächenspannung in norm. KCl-Lösung bei dem Potential $\varphi_{\max} = 0,9$ V 592 Dyn/cm. In dieser Arbeit wurde ein Ostwaldsches Kapillarelektrometer verwendet, mit dem keine grosse Messgenauigkeit erreicht werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Überprüfung der früher erhaltenen Ergebnisse mit genaueren Messmethoden und die Untersuchung der Beeinflussung der Elektrokapillarkurve des Galliums durch kapillaraktive Stoffe.

Experimenteller Teil

Das von uns verwendete Kapillarelektrometer ist in Fig. 1 dargestellt. Es hatte eine konische Kapillare, deren Durchmesser an der Stelle, wo der Meniskus sich befand, durch Messung der maximalen Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen norm. Na_2SO_4 -Lösung bestimmt und nach der später angeführten Formel (1) berechnet wurde. Es kamen zur Verwendung 2 Kapillaren, deren Durchmesser 0,00750 bzw. 0,00787 cm betrugen.

Das Rohr *T* mit der Kapillare war mittels eines Schließes im Gefäß *G* befestigt, welches die zu untersuchende Lösung enthielt.

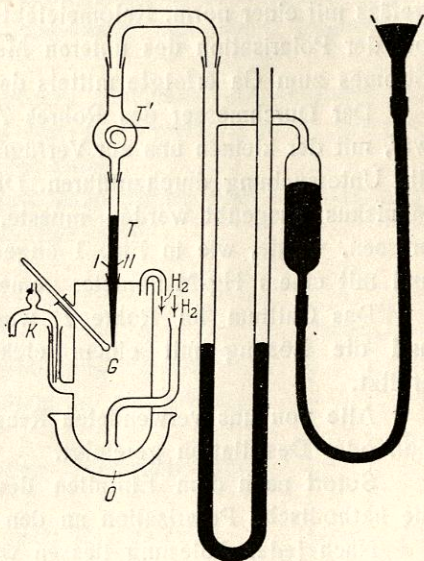


Fig. 1.

¹ A. Frumkin u. A. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem. **136**, 215 (1928).

Durch diese Lösung wurde durch das Rohr *R* einige Stunden vor dem Versuch Wasserstoff geleitet. Über dem oberen Meniskus des Galliums in *T* befand sich norm. KCl-Lösung, die 0,001 norm. HCl enthielt. Der Meniskus wurde auf 1,4 V kathodisch polarisiert. Hierzu wurde mit dem Rohr *T* ein zweites Rohr *T'*, das eine kugelförmige Erweiterung hatte, durch einen Schliff verbunden. In diese Erweiterung war eine Platinspirale eingeschmolzen, die als Anode diente. Die Polarisation des oberen Meniskus war notwendig, um das Haften des Galliums an der Wand zu verhindern. Die zu untersuchende Lösung im Gefäße *G* war durch den Heber *K* und ein Zwischengefäß mit einer norm. Kalomelektrode verbunden, welche als Anode bei der Polarisation des unteren Meniskus diente. Die Zuführung des Stromes zum Ga erfolgte mittels der Platinkontakte (I u. II) (s. w. u.).

Der Durchmesser des Rohres *T* war 2,5 mm, sodass es möglich war, mit der kleinen uns zur Verfügung stehenden Galliummenge (3 g) die Untersuchung durchzuführen. Der Überdruck, der auf den oberen Meniskus ausgeübt werden musste, um das Ga in die Kapillare zu pressen, wurde, wie in Fig. 1 angedeutet, durch Quecksilber erzeugt und mit einem Hg-Manometer gemessen.

Das Gallium im Rohre *T* wurde mit einer elektrischen Lampe und die Lösung mit einem elektrischen Ofen (O) bis auf 36° erhitzt.

Alle von uns verwendeten Reagenzien wurden durch Kristallisation oder Destillation gereinigt.

Sofort nach dem Einfüllen des Galliums in das Rohr *T* wurde die kathodische Polarisation an den unteren Meniskus angelegt.

Nach jeder Ablesung liessen wir einen Gallium-Tropfen aus der Kapillare in das Gefäß *G* austreten. Während der ganzen Zeit, die die Messungen beanspruchten, wurde Wasserstoff durch die Lösung durchgeleitet.

In neutraler Lösung war die Messung unmöglich, weil das Gallium an der Wand der Kapillare haftete. Deshalb haben wir alle Lösungen, die wir bei kleinen kathodischen Polarisationen verwendeten, mit HCl angesäuert; bei Polarisationen von 1,6–2 V wurde, um einer heftigen Wasserstoffentwicklung vorzubeugen, statt Säure Alkali hinzugefügt.

Die Ergebnisse, welche bei den Polarisationen erhalten wurden, bei denen die Messung sowohl in saurer wie auch in alkalischer

Lösung möglich war, zeigten, dass das Ansäuern bzw. alkalisch machen in diesem Falle die Resultate nur wenig beeinflusst.

Die Berechnung der Grenzflächenspannung geschah nach folgender Formel:

$$\frac{2\gamma_x}{r_1} = \left(h_1 - \frac{1}{3}r_2 \right) g d_{\text{Ga}} + \frac{2\gamma_1}{r_2} + \left(h_2 + \frac{2}{3}r_2 \right) g d_L + \\ + h g d_{\text{Hg}} - \frac{2\gamma_2}{r_2} - h_3 g d_L. \quad (1)$$

Die Buchstaben in dieser Formel haben folgende Bedeutung (Fig. 2).

γ_x — Grenzflächenspannung Gallium/Lösung bei einer gegebenen Polarisation φ ,

γ_1 — Grenzflächenspannung des oberen Meniskus des Galliums im Rohre T (nach den Angaben von A. Frumkin u. A. Gorodetskaja, loc. cit.; 554 abs. Einh.),

γ_2 — Oberflächenspannung der norm. KCl-Lösung über dem Gallium im Rohre T (nach den Intern. Crit. Tabl.),

r_1 — Radius der Kapillare,

r_2 — Radius des Rohres T ,

h_1 — Höhe der Galliumsäule,

h_2 — Höhe der Flüssigkeitssäule über dem Gallium,

h_3 — Tiefe, bis zu der die Kapillare in die Lösung im Gefäße G eintauchte,

h — Niveauunterschied der beiden Menisken des Hg-Manometers,

d_{Ga} — Dichte des Galliums (6,09 nach Richards),

d_L — Dichte der norm. KCl-Lösung bei 36° (1,046 nach den Intern. Crit. Tabl.),

d_{Hg} — Dichte des Quecksilbers (13,55),

g — 981 cm/sec².

Die von uns erhaltenen Elektrokapillarkurven sind in den Figuren 3,4 und Tabellen 1,2 wiedergegeben.

Die Kurven der Fig. 3 wurden mit Gallium aufgenommen, das von den vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall stammte (1. Probe).

Die übrigen Messungen (Tabelle 2, Fig. 4) wurden mit einem Galliumpräparat ausgeführt, das von

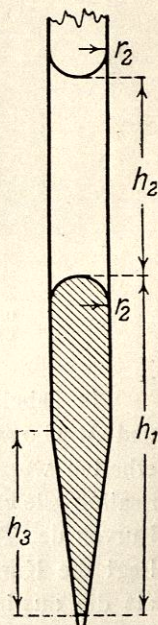


Fig. 2.

einer amerikanischen Firma stammte und uns freundlicher Weise von Prof. D. Talmud überlassen wurde (2. Probe).

Tabelle 1

Die Elektrokapillarkurve des Galliums in verschiedenen Lösungen *

φ	Grenzflächenspannung in Dyn/cm			
	1 norm. KCl	1 norm. KCl + 0,5 mol. Phenol	1 norm. KCl + 0,1 mol. Isoamylalkohol	1 norm. KCl + 0,25 mol. Thioharnstoff
0,86	611,5			
0,90	613,3	562,0	567,2	548,8
1,0	611,2	563,1	565,7	553,5
1,1	604,7	564,6	564,2	554,6
1,2	595,5	560,9	560,0	551,9
1,3	589,7	554,9	557,9	546,6
1,4	578,4	549,0	549,9	540,5
1,5	566,4	542,0	540,5	
1,6	552,1	533,5	530,6	
1,7	532,4	524,4	517,9	
1,8	508,5	509,1	506,1	
1,9	485,3		484,5	

* Der Anfangsteil jeder Kurve wurde in Gegenwart von 0,1 norm. HCl, der mittlere — von 0,001 norm. HCl und das Ende in Gegenwart von 0,01 norm. KOH aufgenommen.

In Tabelle 2 sind zum Vergleich die Daten von A. Frumkin und A. Gorodetzka aufgenommen, die an einem Galliumpräparat erhalten wurden, das von der Firma Hilger stammte. Von einer Polarisation gleich 1,2 V an stimmen beide in norm. KCl aufgenommenen Kurven der Tabelle 2 miteinander gut überein. Zwischen 0,9 und 1,1 V liegt die Kurve von A. Frumkin und A. Gorodetzka tiefer als die unsrige. Dieses könnte davon abhängen, dass in der ersten Untersuchung die Messungen ohne Sättigung der Lösung mit Wasserstoff ausgeführt wurden und sich das Gallium bei diesen Polarisa-

tionen möglicherweise mit einer Oxydschicht bedeckte. Die 1. Probe von Gallium (Tabelle 1) ergab aber durchweg etwas höhere Werte der Grenzflächenspannung. Nach jeder Messung mit einer kapillaraktiven Substanz wurde ein Versuch mit norm. KCl-Lösung eingeschaltet. Nur in den Fällen, in denen die Grenzflächenspannung Ga/norm. KCl sich als unverändert erwies, wurden die erhaltenen Resultate in die Tabellen aufgenommen.

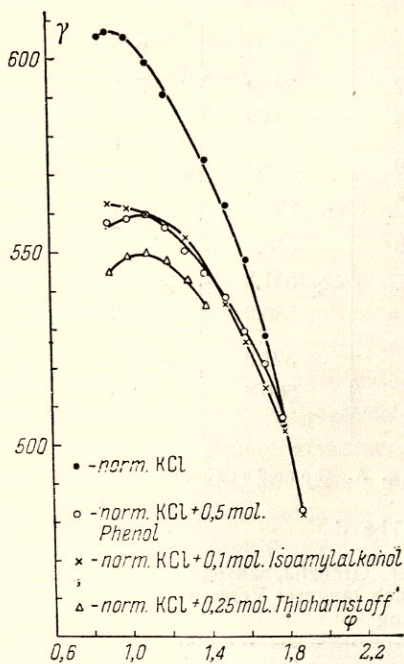


Fig. 3.
Elektrokapillarkurve des Galliums.

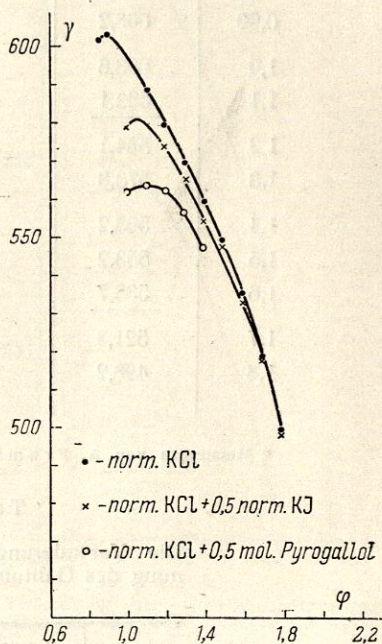


Fig. 4.
Elektrokapillarkurve des Galliums.

Es zeigte sich aber, dass nach längerer Verwendung eines Ga-Präparates dessen Grenzflächenspannung zu sinken begann. Eine mit einem „gealtertem“ Präparat erhaltene Kurve ist in Tabelle 3 und Fig. 5 mit einer Kurve zusammengestellt, die mit einer neuen Portion aufgenommen wurde.

Es schien naheliegend, anzunehmen, dass sich das Gallium während der Arbeit aus irgendwelchen Gründen verunreinigt hatte. Aber weder Erhitzung auf 1000° noch Auflösung und elektrolytische

Tabelle 2

Die Elektrokapillarkurve des Galliums in verschiedenen Lösungen

φ	Grenzflächenspannung in Dyn/cm			
	1 norm. KCl	1 norm. KCl + 0,5 mol. Pyrogallol	1 norm. KCl + 0,5 norm. KJ	1 norm. KCl *
0,86	606,8			
0,90	608,2			592
1,0	603,6	566,2	583,4	591
1,1	<u>593,1</u>	568,4	584,8	
1,2	584,1	566,9	578,1	581
1,3	573,8	<u>560,8</u>	569,4	
1,4	563,2	551,8	558,3	562
1,5	553,2		551,2	
1,6	<u>538,7</u>		<u>536,2</u>	533
1,7	521,3		521,3	
1,8	498,2		500,8	495

* Messungen von A. Frumkin u. A. Gorodetskaja¹.

Tabelle 3

Die Veränderung der Grenzflächenspannung des Galliums nach längerer Verwendung

	Grenzflächenspannung in Dyn/cm	
	ursprüngliche Werte	„gealtertes“ Ga
0,9	613,3	553,0
1,0	611,2	551,6
1,2	<u>596,7</u>	<u>542,1</u>
1,4	578,4	526,6
1,6	<u>552,1</u>	<u>495,6</u>
1,8	508,5	463,9

Wiederausscheidung eines solchen Galliums brachten seine Grenzflächenspannung auf den ursprünglichen Wert zurück. Da Pt sich nach Reichel² in Ga merklich löst, wurde noch folgender Versuch ausgeführt. Es wurde eine frische Portion Gallium genommen und die Platinkontakte I und II durch Graphitelektroden (bei 1000° im Vakuum ausgeglüht) ersetzt. Aber auch bei dieser Anordnung beginnt die Grenzflächenspannung des Galliums nach einer gewissen Zahl von Versuchen zu sinken. Leider stand uns keine ausreichende Menge Gallium zur Verfügung, um die Ursache dieser Erscheinung weiter zu untersuchen, sodass dieses Problem ungelöst bleibt.

Wir haben zum Vergleich in demselben Apparat und mit denselben Lösungen, die wir zur Untersuchung des Galliums verwendeten, auch eine Reihe von Elektrokapillarkurven mit Hg durchgemessen. Die Resultate waren mit denen in der Literatur sonst angeführten in genügender Übereinstimmung.

Wie man aus Tabelle 1 sieht, liegt das Maximum der Elektrokapillarkurve des Galliums in einer KCl-Lösung bei 0,90 V, es ist also gegen das des Quecksilbers um 0,34 V verschoben.

In Tabelle 4 sind die durch kapillaraktive Stoffe bewirkte Erniedrigungen der maximalen Grenzflächenspannung Metall/norm. KCl im Falle des Galliums (Δ_{Ga}) und des Quecksilbers (Δ_{Hg}) und die entsprechenden Verschiebungen des Maximums der Elektrokapillarkurve, auf das Maximum des Metalls in norm. KCl bezogen, ϵ_{Ga} und ϵ_{Hg} , eingetragen.

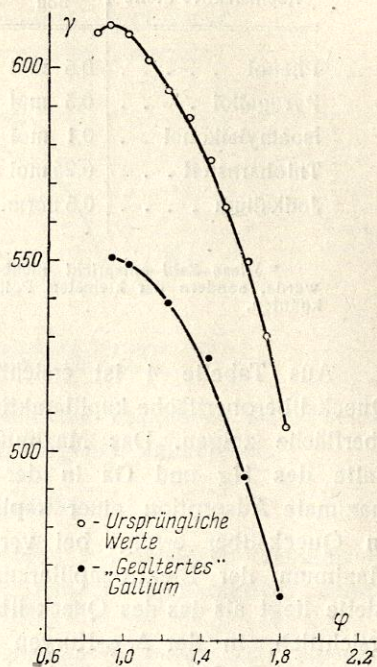


Fig. 5.
Veränderung der Grenzflächenspannung
Ga/norm. KCl nach längerem Gebrauch.

² Reichel, Z. analyt. Chem. **87**, 321 (1931).

Tabelle 4

Die Erniedrigung der maximalen Grenzflächenspannung und die Verschiebung des Maximums der Elektrokapillarkurve des Ga und des Hg durch kapillaraktive Stoffe

Kapillaraktive Stoffe	Konzentration	ΔG_a	ΔH_g	ϵ_{Ga}	ϵ_{Hg}
Phenol	0,5 mol	48,7	52,2	-0,20	-0,14
Pyrogallol	0,5 mol	39,6	29,4	-0,24	-0,18
Isoamylalkohol . .	0,1 mol	46,1 *	28,0		+0,18
Thioharnstoff . . .	0,25 mol	58,7	23,3	-0,20	-0,24
Jodkalium	0,5 norm.	22,0	15,2	-0,15	-0,22

* Diese Zahl entspricht nicht dem Maximum, welches nicht erreicht wurde, sondern der kleinsten Polarisation (0,90 V), bei der wir noch messen konnten.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Stoffe, die an der Quecksilberoberfläche kapillaraktiv sind, dasselbe Verhalten an Galliumoberfläche zeigen. Das Maximum der Elektrokapillarkurve wird im Falle des Hg und Ga in der gleichen Richtung verschoben. Die maximale Adsorption einer kapillaraktiven Substanz an Gallium und an Quecksilber erfolgt bei verschiedenen Polarisierungen, weil das Maximum der Elektrokapillarkurve des Galliums an einer anderen Stelle liegt als das des Quecksilbers. Dies ist insbesondere aus Fig. 6 ersichtlich, in der Δ, φ -Kurven des Ga und Hg in Lösungen von Phenol und Isoamylalkohol eingetragen sind (Δ -Erniedrigung der Grenzflächenspannung Metall/norm. KCl beim Potential φ).

Es sei erwähnt, dass bei Gallium die Adsorption von kapillaraktiven Stoffen bis zu höheren Ladungen der Oberfläche (erheblich weiter vom Maximum) reicht als beim Quecksilber (vergl. Fig. 6).

Wir haben die Kapazität C der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Gallium-Elektrolyt für den absteigenden Ast der Elektrokapillarkurve unter der Annahme, dass dieser durch eine Parabel dargestellt werden kann $\left(\gamma = A + B\varphi - \frac{1}{2} C\varphi^2 \right)$, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Als Anfangspunkt des absteigenden Astes wurde der φ -Wert betrachtet, welcher um 0,1 V kathodischer liegt als das Maximum. Für die 1. Ga-Probe (Tabelle 1) in

norm. KCl ergab diese Berechnungsweise $24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, für die zweite (Tabelle 2) $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Nach derselben Methode fanden wir für den absteigenden Ast der Hg-Kurve in norm. KCl $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Die Kapazität ist also im Falle des Galliums von der mit Hg beobachteten

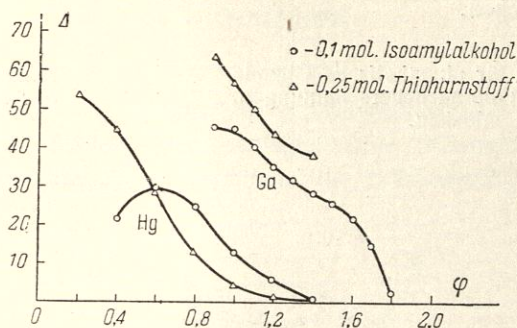


Fig. 6.
Erniedrigung der Grenzflächenspannung Hg/norm. KCl
und Ga/norm. KCl durch kapillaraktive Stoffe.

nicht sehr verschieden, die Genauigkeit der erhaltenen Daten reicht aber nicht aus, um einen endgültigen Vergleich anzustellen.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Elektrokapillarkurve des flüssigen Galliums in norm. KCl-Lösung und in Lösungen einiger kapillaraktiver Stoffe aufgenommen.

2. Die maximale Grenzflächenspannung Ga/norm. KCl, entsprechend einem Potential von 0,9 V gegen eine norm. Kalomelektrode, ist 613,3 und 608,2 Dyn/cm (2 Proben).

Diese Werte liegen etwas höher als der von A. Frumkin und A. Gorodetzkaia bestimmte (592).

3. Die untersuchten kapillaraktiven Stoffe (Phenol, Isoamylalkohol, Pyrogallol, Thioharnstoff, Jodkalium) verschieben das Maximum der Elektrokapillarkurve des Galliums in derselben Richtung wie das des Quecksilbers. Die Grösse der Adsorption ist aber in beiden Fällen verschieden, und insbesondere erstreckt sich die Adsorption bei Ga bis zu einer erheblich grösseren negativen Aufladung der Metalloberfläche als bei Hg.

4. Die Berechnung der Kapazität der elektrischen Doppelschicht bei negativer Aufladung aus dem absteigenden Ast der Elektrokapil-

larkurve ergab für eine Probe Gallium $24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, für die zweite $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Wir möchten an dieser Stelle Prof. A. Frumkin für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

*Eingegangen am
5. November 1935.*