

Kapillarelektische Erscheinungen und Häutchenbildung am flüssigen Gallium.

Von

A. Frumkin und A. Gorodetskaja.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 28.)

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen Gallium und verschiedenen wässrigen Lösungen von der Polarisation wurde mittels eines U-förmigen Kapillarelektrometers untersucht und die unter bestimmten Bedingungen auftretende Häutchenbildung beobachtet.

Metallisches Gallium schmilzt bei 29.75° ¹⁾ und kann dementsprechend für kapillarelektische Messungen ausgenützt werden. Es schien uns lohnend, die Elektrokapillarkurve vom flüssigen *Ga* aufzunehmen, einerseits weil wir die Lage ihres Maximums mit der Lage des Maximums für *Hg* vergleichen wollten, andererseits weil *Ga* zu den leicht passivierbaren Metallen gehört²⁾, so dass man hoffen konnte, auf diesem Wege den Zusammenhang zwischen Passivität und Oberflächenbeschaffenheit des Metalls zu erforschen. Es standen uns 3 g des von der Firma A. Hilger bezogenen Metalls zur Verfügung. Nach den Angaben der Firma enthält es folgende Verunreinigungen: Indium 0.16 %; Zink 0.10 %; Blei 0.01 % und spektroskopische Spuren von Natrium und Silber. Die Menge *Ga* war leider zu klein, um von einem Kapillarelektrometer mit einem konischen Kapillarrohre Gebrauch machen zu können; wir mussten uns auf Versuche mit einem gewöhnlichen U-förmigen Elektrometer beschränken. Die Anordnung ist auf Fig. 1 abgebildet. Die Lösung, mit der die Elektrokapillarkurve aufgenommen wurde, befand sich in *A*; mittels eines Gasbrenners wurde sie von unten bis 30° angewärmt. In der breiteren Röhre des Elektrometers *b* musste man über dem *Ga* in allen Versuchen eine 0.25 norm. *KOH* + norm. *KCl*-Lösung schichten, um einen

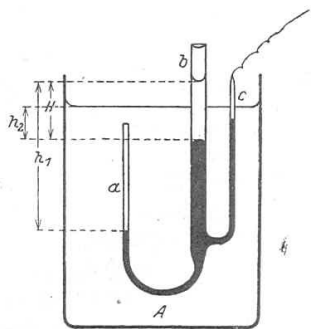


Fig. 3.

¹⁾ RICHARDS. J. Amer. Chem. Soc. 43, 283. 1921. ²⁾ Loc. cit. S. 277.

gut ausgebildeten Meniscus zu bekommen. An der Luft bedeckt sich nämlich die Oberfläche von *Ga* bald mit einem Oxydhäutchen, das Metall fängt an am Glase zu haften und die Ablesung der Meniscushöhe wird unmöglich; dagegen bleibt die Oberfläche in einer alkalischen Lösung vollkommen blank. Auf das Rohr *b* war ein Kautschukschlauch aufgesetzt, so dass der Luftdruck über der Metalloberfläche in *b* nach Belieben variiert werden konnte. Die Zuleitung des polarisierenden Stromes erfolgte mittels eines Platindrahtes, welcher in ein drittes seitliches Rohr *c* eingeschmolzen war. Der Platindraht konnte nicht direkt in das Rohr *b* eingeführt werden, weil an der Kontaktstelle zwischen *Pt* und *Ga* eine lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzte, sobald diese mit der Lösung in Berührung kam. Die unpolarisierbare Elektrode war eine Normalkalomelektrode, welche mittels eines Zwischengefäßes mit ges. *KCl* und eines Hebers (auf Fig. 1 nicht abgebildet) mit der Lösung in *A* verbunden war. Die vertikalen Abstände wurden mittels eines horizontalen, längs einer vertikalen Achse verschiebbaren Mikroskopes mit Okularmikrometer bestimmt. Die Berechnung der Grenzflächenspannung Gallium/Lösung γ geschah nach der Formel

$$\left. \begin{aligned} (h_1 + \frac{1}{3}r_1)gd_1 + \frac{2\gamma}{r_1} &= (h_1 - h_2 + \frac{1}{3}r_1 - \frac{1}{2}r_2)gd_{Ga} \\ + (H + \frac{2}{3}r_2)gd_2 + \frac{2\gamma'}{r_2} - \frac{2\gamma''}{r_2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Die Buchstaben in dieser Formel haben folgende Bedeutung (siehe auch Fig. 1): r_1 der Radius des Rohres *a*, r_2 der des Rohres *b*, γ' die Grenzflächenspannung unpolarisiertes *Ga*/norm. *KCl* + 0.25 norm. *KOH*, γ'' die Oberflächenspannung dieser Lösung (etwa 73 absolute Einheiten bei 30°), d_{Ga} die Dichte des Galliums (6.095), d_1 und d_2 die Dichte der Lösungen in *A* und *b*. Bei unseren Messungen kamen zwei Kapillarelektrometer zur Verwendung: Elektrometer I, $r_1 = 0.0497$, $r_2 = 0.112$ und Elektrometer II, $r_1 = 0.0273$ und $r_2 = 0.104$. Zunächst wurde die Grösse γ' bestimmt, indem in das Glas *A* dieselbe Lösung wie in *b* eingeführt wurde. Versuche mit dem Elektrometer I ergaben $\gamma' = 519$ absolute Einheiten, Versuche mit Elektrometer II $\gamma' = 528$ absolute Einheiten. Zur Kontrolle wurde noch mit Elektrometer II die maximale Oberflächenspannung von *Hg* in einer norm. *KOH*-Lösung bestimmt und 430 absoluten Einheiten gleich gefunden (24°). Der genaue, aus den Angaben von Gouy¹⁾ berechnete

¹⁾ Gouy, Ann. phys. (9) 6, 25, 1916; Ann. chim. phys. (7) 29, 145, 1903.

Wert ist 425 absolute Einheiten, wir können also die mit unserem Elektrometer bestimmten Werte als genügend zuverlässig betrachten. Mit Hilfe des Wertes $\gamma' = 528$ wurden die in der Tabelle 1 angeführten Werte der Grenzflächenspannung *Ga*/Lösung für Lösungen verschiedener Zusammensetzung ermittelt; es kam dabei das Elektrometer II zur Verwendung. In jeder Lösung wurden für einen oder zwei φ -Werte (φ bedeutet die P.D., die zwischen Normalkalomelektrode und Gallium im Elektrometer angelegt wurde) die γ -Werte nach Gleichung (1) bestimmt und für die übrigen Polarisierungen mit Hilfe der mittels eines Okularmikrometers ermittelten Verschiebungen des Meniscus im Kapillarrohre berechnet. Vor der Ablesung wurde der Meniscus immer durch Auflegung eines Druckes auf das Rohr *b* lebhaft hin- und herbewegt. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus wenigstens fünf, meistens aus zehn Beobachtungen, die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwerte überstiegen nie 2%. Die Werte, die mit einem Fragezeichen versehen sind, sind wegen starker Wasserstoffentwicklung und Anwachsens des Reststromes nicht zuverlässig. Die Messungen in den stark alkalischen Lösungen machten keine besonderen Schwierigkeiten, in den stark sauren Lösungen wirkt die Wasserstoffentwicklung, die übrigens in allen Lösungen, wenn auch mit kleinerer Geschwindigkeit, vor sich geht, störend ein. In den Lösungen, deren Reaktion sich der neutralen nähert, bilden sich an der Grenze zwischen Metall und Glas leicht Oxydhäutchen aus die den Meniscus unbeweglich machen und schliesslich zu einem Zerreißen des Metallfadens führen. Das Elektrometer muss dann mit konzentrierter Salzsäure nachgespült werden.

Tabelle 1.

φ	γ					
	norm. <i>KOH</i>	norm. <i>KCl</i> + 0.1 norm. <i>KOH</i>	norm. <i>KCl</i> + 0.001 norm. <i>KOH</i>	norm. <i>KCl</i> + 0.001 norm. <i>HCl</i>	norm. <i>KCl</i> + 0.1 norm. <i>HCl</i>	ber. nach Gl. (2)
0.8					588	
0.9					592	592
1.0				590	591	591
1.2		589	566	580	584 (?)	581
1.4	519	584	554	562		562
1.6	517	528	531	532		533
1.8	490	492	496	498 (?)		495
2.0	460 (?)		468 (?)			447

Die fünf durchgemessenen Elektrokapillarkurven sind auf Fig. 2 dargestellt, die punktierten Teile der Kurven sind wegen starker Wasserstoffentwicklung unsicher. Wir haben auch zahlreiche Messungen des Reststromes i ausgeführt; in der norm. KOH -Lösung kehrt sich das Zeichen des Reststromes zwischen $\varphi = 1.4$ und $\varphi = 1.6$ um, so dass $\varphi = 1.4$ noch einer anodischen, und $\varphi = 1.6$ schon einer kathodischen Polarisation des Meniscus entspricht. In der 0.1 norm. $HCl +$ norm. KCl -Lösung liegt der Umkehrpunkt des Stromes bei etwa 0.9; das natürliche Potential des Galliums ist also in der saueren Lösung um etwa 0.6 Volt edler als in der alkalischen.

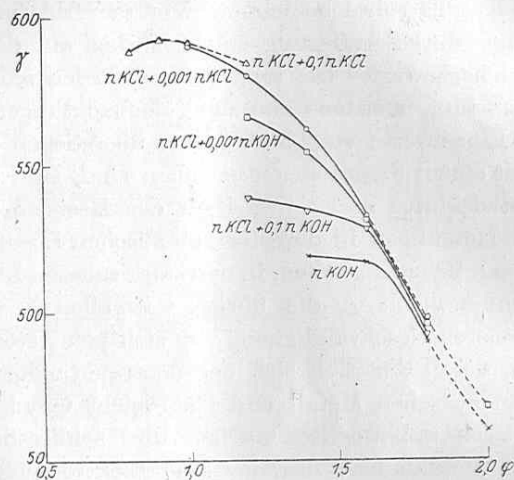


Fig. 2.

Aus Tabelle 1 und Fig. 2 ist es ersichtlich, dass die Oberflächenspannung des Ga durch das OH^- -Ion stark deprimiert wird; die Depression verschwindet bei wachsender kathodischer Polarisation. Es wurden noch einige Messungen mit Lösungen anderer Zusammensetzungen ausgeführt, deren Resultate hier angeführt werden sollen. Die Zahl der Einzelmessungen betrug in diesen Fällen nur drei oder vier: norm. $Na_2SO_4 + 0.001$ norm. H_2SO_4 ; $\varphi = 1.0$, $\gamma = 588$; $\varphi = 1.2$, $\gamma = 578$; $\varphi = 1.4$, $\gamma = 560$; $\varphi = 1.6$, $\gamma = 533$; norm. $Na_2SO_4 + 0.1$ norm. H_2SO_4 ; $\varphi = 1.0$, $\gamma = 592$; norm. $KJ + 0.001$ norm. H_2SO_4 ; $\varphi = 1.0$, $\gamma = 579$; $\varphi = 1.2$, $\gamma = 577$; $\varphi = 1.4$, $\gamma = 560$; $\varphi = 1.6$, $\gamma = 532$.

Die Na_2SO_4 -Kurven fallen mit den Kurven der KCl -Lösungen, die denselben Aciditätsgrad haben, nahe zusammen: das I^- -Ion ruft bei

nicht zu grossen φ -Werten eine Erniedrigung der Oberflächenspannung hervor, die aber viel geringer ist, als die an einer Hg -Oberfläche beobachtete. Vermindert man, vom kathodischen Ende der Kurve ausgehend, den Wert von φ , so beobachtet man, wie es aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ein schnelles Ansteigen der Oberflächenspannung, das dann langsamer wird. In der am stärksten saueren Lösung geht φ durch ein richtiges Maximum, welches bei etwa $\varphi = 0.9$ Volt liegt. Setzt man die Verkleinerung von φ weiter fort, so treten bei einem φ -Werte, der um so grösser ist, je stärker alkalisch die Lösung ist, folgende Erscheinungen auf, zu deren Beobachtung das Elektrometer mit der breiteren Kapillarröhre sich als das geeignetere erwies. Nach dem Anlegen der Spannung fängt der Meniscus im Kapillarrohre an allmählich zu steigen. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Meniscus hängt von dem Werte von φ ab. Es seien hier zwei Zeitkurven angeführt; die polarisierende Spannung, deren Wert angegeben ist, wurde im Zeitpunkte $t = 0$ angelegt; in diesem Moment war $H = h_2$.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Lösung norm. $KCl + 0.25$ norm. KOH . Elektrometer I.

t in Minuten	$h_1 - h_2$ in Zentimeter	i
$\varphi = 1.2$		
0	2.57	$11.5 \cdot 10^{-6}$
15	2.33	$4.1 \cdot 10^{-6}$
55	1.82	$3.9 \cdot 10^{-6}$
90	1.55	$3.6 \cdot 10^{-6}$
135	1.30	$3.5 \cdot 10^{-6}$
165	1.19	$3.2 \cdot 10^{-6}$
250	0.71	
310	0.54	
370	0.34	
440	0.10	$3.2 \cdot 10^{-6}$
500	-0.08	$2.6 \cdot 10^{-6}$
560	-0.20	
1140	-0.30	$1.9 \cdot 10^{-6}$
$\varphi = 0.0$		
1	1.44	$36 \cdot 10^{-6}$
2	0.44	
5	0.10	
8	-0.38	
17	-0.84	
31	-0.86	

Auch bei $\varphi = 1.4$ treten in der Lösung der angegebenen Zusammensetzung diese Erscheinungen nach längerer Zeit auf; so sank

in einem Versuche die Grösse $h_1 - h_2$ binnen 2 Stunden von 2.65 cm auf 2.43 cm; die Erniedrigung der Oberflächenspannung mit der Zeit ist aber so gering, dass die Messung des Anfangswertes von γ keine Schwierigkeiten macht. Bei höheren φ -Werten ändert sich die Grösse $h_1 - h_2$ mit der Zeit nicht, wenn man nur die Wasserstoffblasen, die das Metall im Rohre b aufblähen, mit einem Glasfaden entfernt. Aus der Tatsache, dass der Meniscus in das engere Rohr eindringt und mit der Zeit sich sogar höher als im breiteren Rohre einstellt, folgt, dass die Oberflächenspannung des Galliums in dieser Lösung bei φ -Werten, die kleiner als 1.4 sind, stark abfällt. Genaue quantitative Angaben über ihre Grösse sind aber nicht möglich, denn versucht man einige Zeit nachdem das Aufsteigen des Meniscus begonnen hat, diesen in eine oszillatorische Bewegung durch Auflegen eines veränderlichen Luftdruckes auf die Oberfläche in b zu versetzen, so sieht man, daß der Meniscus in a seine Beweglichkeit vollkommen verloren hat; er ist mit einer festen Haut bedeckt. Durch einen genügend starken Druck kann man die Haut zum Zerreißen bringen und den Meniscus in das Rohr a weiter hineinpresse, nach einiger Zeit bildet sich die Haut aber wieder. Die Haut ist zunächst unsichtbar. Versucht man aber das Metall zurückzuziehen, indem man in b einen Unterdruck erzeugt, so schrumpft die Haut wie ein Handschuh, aus dem man die Finger herauszieht, und wird dadurch wahrnehmbar. Wurde die polarisierende Spannung während einer genügend langen Zeit angelegt, so dass das Häutchen sich gut ausbilden konnte, so hinterbleiben, nachdem der Meniscus sich zurückgezogen hat, im Rohre a bräunliche Fetzen, die sich in der alkalischen Flüssigkeit sogar nach einigen Tagen nicht auflösen; mit der Zeit werden sie aber grau und durchsichtig. Dieselben Erscheinungen — Schrumpfen des Häutchens und Fetzenbildung — beobachtet man noch viel besser, wenn man nach der anodischen Polarisierung eine Spannung anlegt, die einer starken kathodischen Polarisierung entspricht, z. B. $\varphi = 1.8$. Sehr charakteristisch und kennzeichnend für eine Häutchenbildung ist auch die Form, die die Galliumoberfläche im Kapillarrohre bei lange andauernder anodischer Polarisierung annimmt. Nachdem die Polarisierung einige Zeit gedauert hat, so dass $h_1 - h_2$ etwa gleich Null geworden ist, bildet sich im Kapillarrohre statt des normalen halbkugelförmigen Meniscus (Fig. 3, 1) eine Art Zunge, die nach oben (im Gesichtsfeld des Mikroskopes nach unten) ragt; das Metall hat sich von den Wänden des Rohres losgelöst und wird von einer festen

Hülle gehalten (Fig. 3, 2). Öfters beobachtet man nach einiger Zeit, dass das Häutchen an der Spitze der Zunge von Kapillarkräften durchgerissen wird und es bildet sich ein Tröpfchen aus, welches ebenfalls von einer festen Haut umgeben wird (Fig. 3, 3). Letzterer Vorgang kann sich zwei- oder dreimal wiederholen, so dass schliesslich ein merkwürdiges perlenschnurartiges Gebilde entstehen kann. Über die Faktoren, von denen die Kinetik des Eindringens des Meniscus in das Kapillarrohr abhängt, kann man folgendes aussagen. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Meniscus wird dadurch stark herabgesetzt, daß die Oberflächenhaut die Eigenschaften eines festen Körpers hat und dem von unten ausgeübten Drucke nur langsam nachgibt. Dieser Widerstand kommt besonders dann zur Geltung, wenn sich die Haut gut ausgebildet hat und der Meniscus auch durch einen äusseren Druck nicht mehr in Bewegung gesetzt werden kann. Sorgt man durch andauerndes Klopfen auf b dafür, dass das Häutchen ständig durchgerissen wird, so steigt der Meniscus im Rohre a schneller auf und stellt sich auf einer grösseren Höhe ein; auf diese Weise konnte man mit dem Elektrometer I bis zu -1.5 cm gleichen $h_1 - h_2$ -Werten gelangen; dabei bilden sich die auf Fig. 3 abgebildeten Formen nicht, das Metall füllt den ganzen Querschnitt

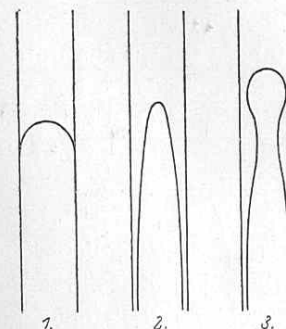


Fig. 3.

sein anzunehmen, dass der Endwert der Oberflächenspannung sich gleich einstellt und dass die Langsamkeit, mit der die Endlage des Meniscus erreicht wird, nur von seiner kleinen Beweglichkeit abhängt. Legt man nämlich auf die Metalloberfläche in b einen konstanten Überdruck, welcher z. B. 2 cm der Metallsäule entspricht, auf und wartet bis unter dem Einflusse der anodischen Polarisierung die Grösse $h_1 - h_2$ einen kleinen negativen Wert erreicht hat, so geht der Meniscus augenblicklich zurück, wenn der Überdruck aufgehoben wird. Daraus folgt, dass die Oberflächenspannung im Kapillarrohre in diesem Stadium des Vorganges ihren niedrigen Endwert noch nicht erreicht hat. Die Ausbildung des Häutchens bei der anodischen Polarisierung spielt also eine doppelte Rolle. Einerseits wird durch diesen Vorgang die Oberflächenspannung des Metalls herabgesetzt, so dass es unter dem Einflusse des Kapillardruckes des

Metalls in b in das engere Rohr auf ein Niveau, welches höher liegt als das Niveau des Metalls im breiteren Rohre, hereingedrückt wird; andererseits geht aber mit der Ausbildung des Häutchens eine Verminderung der Beweglichkeit des Meniscus Hand in Hand, welche schliesslich ihn zum Stillstehen bringt. Wir können dementsprechend aus der Grösse von $h_1 - h_2$ nur einen recht ungenauen oberen Grenzwert der Oberflächenspannung, die dem Endzustande der polarisierten Galliumoberfläche entspricht, berechnen. Geht man bei dieser Berechnung von den grössten negativen $h_1 - h_2$ -Werten, die wir beobachtet haben, aus, so kommt man nach Gleichung (1) zu auffallend geringen γ -Werten, z. B. 40 absolute Einheiten, in einem Falle sogar -5 absolute Einheiten. Wenn auch diesen Werten keine quantitative Bedeutung zugeschrieben werden kann, so ist es doch zweifellos, dass die Oberflächenspannung der Galliumoberfläche durch die Häutchenbildung nahezu auf Null heruntergedrückt wird. Das Oxydhäutchen, welches das Gallium bedeckt, kann also keinesfalls einfach als eine nur mechanisch mit dem Metall zusammenhängende Hülle betrachtet werden — eine solche würde nur ein Hindernis für das Eindringen des Metalls in das Kapillarrohr vorstellen — mit anderen Worten, die scheinbare Oberflächenspannung des Metalls vergrössern. Das Häutchen ist vielmehr als an der Metalloberfläche adsorbiert zu betrachten. Nach dem, was wir früher über die Beeinflussung der Oberflächenspannung des Metalls durch die OH' -Ionen gesagt haben, ist es sehr wahrscheinlich, dass als das erste Stadium der Häutchenbildung die Entstehung einer Schicht adsorbierter OH' -Ionen zu betrachten ist. Diese geht bei steigender anodischer Polarisation (Verminderung von φ) in eine monomolekulare, adsorbierte Oxyd- oder Hydroxydschicht über, die sich dann schliesslich in ein polymolekulares, der unmittelbaren Beobachtung zugängliches Häutchen verdickt. Der Zusammenhang zwischen Metall und Häutchen ist also nicht als ein mechanischer, sondern als ein chemischer, durch sehr grosse Adsorptionskräfte bedingter zu betrachten. Die Frage, ob bei den Passivitätserscheinungen monomolekulare, durch Primärvalenzen adsorbierte Schichten oder polymolekulare Oxydhäute wirksam sind, ist in der Literatur öfters diskutiert worden. Das Bild, welches wir hier skizziert haben, gibt beiden Vorstellungen recht und ist vielleicht geeignet, alle Stadien des Vorganges der Ausbildung eines Häutchens bei der Passivierung des Metalls zu umfassen. Sollte sich aber auch im folgenden diese Vorstellung als nicht richtig erweisen, so bleibt es jedenfalls sichergestellt,

dass die Beobachtungen an einer flüssigen Metalloberfläche uns eher einen umfassenden Überblick über diese Erscheinungen gewähren können, als die Beobachtungen, die an festen Oberflächen angestellt werden. Solange φ positiv oder gleich Null ist, wird die auf dem Ga sitzende Haut erst dann sichtbar, wenn das Metall sich zurückzieht und die Haut unter Schrumpfung sich löst; vergrössert man aber die anodische Polarisation, indem man φ negativ (etwa -2 Volt gleich) macht, so sieht man, dass die Oberfläche des Galliums dunkel wird; sie bleibt aber dabei ganz glatt und glänzend, eine sichtbare Trübung tritt nicht auf.

Die hier beschriebenen Erscheinungen beziehen sich in erster Linie auf eine norm. $KCl + 0.25$ norm. KOH -Lösung; eine norm. KOH -Lösung verhielt sich übrigens ganz ähnlich. In einer norm. $KCl + 0.001$ norm. KOH -Lösung trat deutliche Häutchenbildung erst bei $\varphi = 1.1$ auf. In einer norm. $KCl + 0.001$ norm. HCl -Lösung konnte bei $\varphi = 0.94$ noch keine Häutchenbildung beobachtet werden, dagegen trat diese sehr deutlich bei $\varphi = 0.91$ auf. In norm. $KCl + 0.1$ norm. HCl behält der Meniscus auch bei $\varphi = 0.8$ längere Zeit seine Beweglichkeit, so dass der Wert der Oberflächenspannung für dieses Potential leicht gemessen werden kann (Tabelle 1). Nach einigen Stunden fängt der Meniscus aber an, unter Häutchenbildung im Kapillarrohre zu steigen; dieselben Erscheinungen treten in norm. $Na_2SO_4 + 0.001$ norm. H_2SO_4 bei $\varphi = 0.8$ schon nach einigen Minuten auf, so dass das SO_4^{2-} -Ion im Vergleiche mit dem Cl^- -Ion auf die Häutchenbildung einen günstigeren Einfluss auszuüben scheint. Die Häutchen, die in den sauren Lösungen entstehen, sind leichter dehnbar und weniger steif als die, die man in alkalischen Lösungen bekommt, im übrigen scheinen keine wesentlichen Unterschiede zu bestehen. Es lässt sich zur Zeit allerdings nicht entscheiden, ob die chemische Zusammensetzung der Häutchen in allen Fällen dieselbe ist. Die Beobachtungen werden in den sauren Lösungen durch die stärkere Wasserstoffentwicklung erschwert.

Die Häutchenbildung kann auch in einem Reagensglas an etwa 3 mm grossen Galliumtröpfchen sehr gut beobachtet und demonstriert werden. In norm. HCl hat ein Galliumtröpfchen dieser Grösse eine nahezu kugelförmige Gestalt. Die Wasserstoffentwicklung ist in der Kälte sehr gering und wird erst beim Erhitzen lebhaft. Berührt man den Tropfen unter der Säure mit einem Platindrahte, so entwickelt sich der Wasserstoff nunmehr am Platindrahte; das auf diese Weise ano-

disch polarisierte Galliumtröpfchen wird dabei ganz flach und seine Oberfläche verliert ihre Beweglichkeit, es tritt sichtbare Häutchenbildung auf. Entfernt man den Draht, so stellt sich die ursprüngliche Gestalt des Tropfens wieder her. Hält man den Draht in einer bestimmten Entfernung über das Gallium, so kann man auf diese Weise den Tropfen in eine lebhafte pulsierende Bewegung versetzen. In einer schwächer saueren Lösung (0.01 norm., 0.001 norm.) tritt die Häutchenbildung bei niedriger Temperatur schon unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs auf, erwärmt man die Flüssigkeit auf eine höhere, von der Konzentration abhängende Temperatur, so verschwindet das Häutchen, die Tropfen ziehen sich zusammen und werden vollkommen beweglich; beim Erkalten tritt, wenn man die Flüssigkeit schüttelt, bei einer ziemlich scharf definierten Temperatur die Häutchenbildung wieder auf, die Tröpfchen verlieren ihre Beweglichkeit, werden flach und auf ihrer Oberfläche treten deutliche Falten auf. Giesst man auf das Metall konzentrierte Salpetersäure, so wird die Metalloberfläche ganz trübe, die Oberflächenspannung wird dabei so stark heruntergedrückt, dass die Metalloberfläche vollkommen horizontal wird. Eine sichtbare Reaktion tritt zunächst nicht auf, das Metall wird von der Salpetersäure passiviert. Nach einiger Zeit beobachtet man aber eine Grünfärbung der Lösung und es bilden sich schwarze Flocken. In einer norm. *KOH*-Lösung sind die Tröpfchen nur wenig flacher als in norm. *HCl*; schüttelt man aber die Flüssigkeit gut durch, so dass das Tröpfchen mit Luft in Berührung kommt, so breitet es sich stark aus; lässt man das Reagensglas dann ruhig stehen, so wird das Tröpfchen nach einigen Sekunden wieder kugelförmig. Der Versuch kann nach Belieben wiederholt werden.

Der maximale Wert der Oberflächenspannung an der Grenzfläche *Ga*/Wasser, den wir beobachtet haben, ist, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, gleich 592 absoluten Einheiten, während für *Hg* diese Grösse 427 absoluten Einheiten gleich ist¹⁾; der *Ga*-Wert liegt also sehr viel höher als der *Hg*-Wert. Merkwürdigerweise fand RICHARDS²⁾, der die Oberflächenspannung von *Ga* und *Hg* in einer *CO*₂-Atmosphäre bestimmte, für *Ga* einen viel kleineren Wert als für *Hg* (358 und 432). Nicht nur ist diese Änderung der Reihenfolge sehr befremdend, sondern der Wert von RICHARDS ist mit dem von uns beobachteten geradezu unvereinbar. Die Grenzflächenspannung an der Grenze *Ga*/Wasser kann nämlich nicht grösser sein als die Summe der Oberflächen-

¹⁾ Gouy, loc. cit.

²⁾ Loc. cit. S. 291.

spannungen von *Ga* und Wasser; $358 + 72 = 430$ wäre also der obere Grenzwert für diese Grösse, was mit den Resultaten unserer Beobachtungen im krassen Widerspruch steht. Die einzige Erklärungsmöglichkeit scheint darin zu bestehen, dass die *Ga*-Oberfläche in den Versuchen von RICHARDS trotz der getroffenen Vorsichtsmassregeln doch von einer monomolekularen Oxydschicht bedeckt war; nach dem, was wir über das Verhalten dieses Metalls jetzt wissen, muss eine Schicht dieser Art die Oberflächenspannung des Galliums stark herunterdrücken.

Die bei der anodischen Polarisation eintretende Häutchenbildung bringt es mit sich, dass der aufsteigende Ast der Elektrokapillarkurve des Galliums der Beobachtung nicht zugänglich ist. Eine Ausnahme stellt in dieser Hinsicht nur die norm. *KCl* + 0.1 norm. *HCl*-Lösung dar, in der ein Stück des aufsteigenden Astes noch gerade aufgenommen werden kann. Das Maximum liegt in diesem Falle etwa bei $\varphi = 0.9$. Vergleicht man nun die Lage der Punkte der von uns aufgenommenen Elektrokapillarkurven, in denen der Einfluss der *OH*⁻-Ionenkonzentration nicht mehr zutage tritt, und sieht man noch von den Punkten ab, die den grössten φ -Werten entsprechen und deren Messung wegen starker *H*₂-Entwicklung unzuverlässig ist, so fallen alle übrigen Punkte (in Tabelle 1 unterstrichen) auf eine Kurve. Diese Kurve, deren Maximum bei $\varphi_{\max} = 0.9$ und $\gamma_{\max} = 592$ liegt, kann durch die Gleichung

$$592 - \gamma = 120 (\varphi - 0.9)^2 \quad (2)$$

dargestellt werden. Die nach Gleichung (2) berechneten Werte sind in Tabelle 1 unter ber. angeführt. Die Übereinstimmung mit den unterstrichenen Zahlen ist sehr befriedigend. Aus Gleichung (2) ergibt sich für $\varphi = 1.9$ eine Erniedrigung der maximalen Oberflächenspannung gleich 120 absolute Einheiten. Diese Zahl liegt nahe an den Zahlen, die für Quecksilber in norm. Lösungen verschiedener kapillar-inaktiver Elektrolyte beobachtet werden. So lässt sich nach den Daten von GOUY die Grösse $\gamma_{\max} - \gamma$ für $\varphi - \varphi_{\max} = 1$ zu 102 für *Hg* in norm. *KOH* und zu 117 für *Hg* in norm. *KCl* berechnen. Die mittlere Neigung des von störenden Einflüssen befreiten absteigenden Astes der Elektrokapillarkurve von *Ga* ist also der mittleren Neigung des absteigenden Astes der Elektrokapillarkurve des *Hg* ungefähr gleich. Es scheint also, als ob dem Werte $\varphi_{\max} = 0.9$ im Falle des Galliums dieselbe Bedeutung zugeschrieben werden muss wie dem, der die Lage des Maximums für Quecksilber in Lösungen kapillar-

inaktiver Elektrolyte definiert. Auf die theoretische Bedeutung dieser Feststellung, die wir angesichts der ungenügenden Genauigkeit unserer Messungen allerdings mit Vorbehalt aussprechen, werden wir in einer anderen Arbeit demnächst zurückkommen.

Die Adsorption des OH^- -Ions an der Ga -Oberfläche, die schliesslich in eine Oxydhäutchenbildung übergeht, ist die für das kapillarelektrische Verhalten des Ga am meisten charakteristische Erscheinung. Vergleicht man in dieser Hinsicht das Verhalten von Gallium mit dem von Quecksilber, so fallen hier zunächst grosse Unterschiede auf. Die maximale Oberflächenspannung in einer norm. KOH - oder $NaOH$ -Lösung ist nämlich für Hg 998 gleich, wenn wir den entsprechenden Wert für die Trennungsfläche Hg /Wasser mit 1000 bezeichnen. Weiterhin fallen die Elektrokapillarkurven von angesäuerten und alkalisierten Lösungen gleicher Zusammensetzung (z. B. norm. $Na_2SO_4 + 0.01$ norm. H_2SO_4 und norm. $Na_2SO_4 + 0.01$ norm. $NaOH$ oder norm. $KCNS + 0.01$ norm. $HCNS$ und norm. $KCNS + 0.01$ norm. KOH), soweit man sie mit einem Gouyschen Elektrometer messen kann, genau zusammen (unveröffentlichte Messungen von Fräulein KULVARSKAJA); es sind dennoch einige Tatsachen vorhanden, die darauf hindeuten, dass bei geeigneten Bedingungen, nämlich bei stärkerer positiver Ladung der Hg -Oberfläche, das OH^- -Ion auch an der Hg -Oberfläche eine spezifische Adsorbierbarkeit entfaltet. Es sind das zunächst die Messungen von PATRICK und BACHMANN¹⁾ über die Adsorption von Quecksilbersalzen durch tropfendes Hg . Diese Autoren fanden nämlich bei Adsorptionsversuchen, die mit Lösungen verschiedener Salze angestellt wurden, dass Quecksilberionen in einer Menge adsorbiert werden, die das Äquivalent der adsorbierten Anionenmenge immer übersteigt. Man kann dieses Verhalten wohl nicht anders deuten, als indem man annimmt, dass neben dem Anion des Salzes auch OH^- -Ionen adsorbiert werden. Weiterhin scheint es auch, dass die Bildung von Oxydhäutchen an einer Hg -Oberfläche unter gewissen Bedingungen ähnlich wie beim Gallium mit einer starken Erniedrigung der Oberflächenspannung verbunden ist, die aber wohl deswegen nicht so scharf hervortritt, weil diese Häutchen weniger dehnbar sind, als im Falle des Ga . Nimmt man die Elektrokapillarkurve von Hg mit einem U-förmigen Elektrometer in einer norm. KOH -Lösung auf, so können die Messungen bis etwa $\varphi = 0.2$ fortgesetzt werden; in diesem Punkte wird der Meniscus infolge der Oxydbildung steif. Setzt man jetzt φ bis 0 herab, so erfolgt keine wesentliche Änderung der Lage des Meniscus; letzterer wird dabei aber trübe und bedeckt sich mit einer braunschwarzen Kruste. Legt

¹⁾ J. phys. Chem. 30, 134, 1926.

man jetzt eine starke negative Spannung, z. B. $\varphi = -0.5$ oder $= -1$ an, so fängt der Meniscus an im Kapillarrohre zu steigen, besonders wenn man auf das Elektrometer klopft. Macht man von einer norm. $KCl + 0.25$ norm. KOH -Lösung Gebrauch, so ist die Beweglichkeit des Meniscus etwas grösser; in diesem Falle beobachtet man manchmal, dass auf der Oberfläche des Hg unter Durchbruch der Oxydschicht knospenartige Gebilde entstehen, die denen am Ga beobachteten ziemlich ähnlich sind. Bei genügend starker anodischer Polarisation ($\varphi = -2$) stellt sich der Meniscus im Kapillarrohre schliesslich höher als in dem breiteren Rohre ein. Versuche, die wir mit Elektrometer I auf diese Weise ausgeführt haben, ergaben nach Gleichung (1) für den Wert der Oberflächenspannung des in einer KOH -Lösung anodisch stark polarisierten Quecksilbers Werte, die nahe an Null liegen. Die Verhältnisse liegen hier also in vielen Beziehungen ähnlich wie beim Gallium, es besteht aber der Unterschied, dass während beim Gallium schon die Oxydation mit Luftsauerstoff ausreicht, um Häutchen dieser Art zu erzeugen, im Falle des Quecksilbers die Erscheinungen nur bei starker anodischer Polarisation hervortreten. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Hg in den bekannten Versuchen mit Chromschwefelsäure gehört wohl auch zu dieser Erscheinungsgruppe.

Zusammenfassung.

Es wurden die Elektrokapillarkurven vom flüssigen Gallium in Lösungen verschiedener Zusammensetzung aufgenommen. Der maximale Wert der Oberflächenspannung in norm. $KCl + 0.1$ norm. HCl ist 592 absoluten Einheiten gleich und entspricht einer 0.9 Volt gleichen P.D. zwischen Normalkalomelektrode und Gallium. Die maximale Oberflächenspannung wird sehr stark durch die Hydroxylionen herabgesetzt, so dass in einer norm. KOH -Lösung Werte über 519 absolute Einheiten nicht beobachtet werden. Bei einer bestimmten Polarisation, die dem kathodischen Ende der Kurve um so näher liegt, je alkalischer die Lösung ist, tritt die Bildung eines festen, aber dehnbaren Häutchens auf der Ga -Oberfläche auf, wobei die Oberflächenspannung allmählich fällt und schliesslich auf einen ganz kleinen Wert reduziert wird. Ähnliche Häutchen können auch an Galliumtröpfchen durch chemische Eingriffe, z. B. durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder von Salpetersäure erzeugt werden.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Juli 1928.