

Kapillarelektische Erscheinungen an Amalgamen.

I. Thalliumamalgame.

Von

A. Frumkin und A. Gorodetskaja.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 8. 28.)

Elektrokapillarkurven von *Tl*-Amalgamen wurden mittels eines Kapillarelektrometers nach GOUY in einer Reihe von Lösungen gemessen. Es zeigte sich, dass diese Kurven mit denen des Quecksilbers nicht zusammenfallen; insbesondere ist das Maximum der Amalgamkurven in der Richtung höherer kathodischer Polarisationen stark verschoben. Die Resultate der Messungen wurden vom Standpunkte der GIBBSschen Theorie der Grenzflächenerscheinungen bearbeitet und die Bedeutung der Verschiebung des Maximums klargestellt.

Elektrokapillarkurven von Amalgamen sind von mehreren Forschern aufgenommen worden¹). Diese Messungen führten zu dem Schlusse, dass die Elektrokapillarkurven von verdünnten Amalgamen, insbesondere was die Lage des Maximums anbetrifft, mit der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers zusammenfallen. Allerdings fand ROTHMUND im Falle des von ihm untersuchten *Sn*-Amalgams und insbesondere des *Tl*-Amalgams (1 1/2 %ig) eine merkliche Verschiebung des Maximums in der Richtung grösserer kathodischer Polarisationen, erklärte aber diese Erscheinung durch sekundäre Störungen. Über konzentriertere Amalgame sind einige Angaben in der Arbeit von GOUY vorhanden; GOUY bestimmte die Lage des Maximums für ein Amalgam, welches 40 % einer *Bi* + *Pb* + *Sn*-Legierung enthielt und fand eine starke Verschiebung und Erniedrigung des Maximums. Es sind auch Messungen mit einigen leicht schmelzbaren Metallen und Legierungen ausgeführt worden²); in den meisten Fällen können aber die Elektrokapillarkurven, die dabei beobachtet wurden, mit der Kurve des Quecksilbers nicht verglichen werden, da Bezugselektroden vom unbekannten Potential zur Verwendung kamen. Aus den Angaben von LUGGIN würde folgen, dass das Maximum im Falle der geschmolzenen LIPOWITZschen Legierung um etwa 0.3 Volt kathodischer liegt, als im

¹) ROTHMUND, Z. physikal. Chem. **15**, 1. 1894. GOUY, Ann. phys. (9) **6**, 25. 1916. CHRISTIANSEN, Drud. Ann. **16**, 382. 1905. ²) VINNG, Ann. chim. phys. (8) **9**, 272. 1906. PASCHEN, Wied. Ann. **40**, 52. 1890. LUGGIN, Z. physikal. Chem. **16**, 677. 1895. HEVESY und LORENZ, Z. physikal. Chem. **74**, 443. 1910.

Falle von Quecksilber. MÖLLER¹⁾ schliesst auf Grund einer indirekten, nach unserer Meinung durchaus nicht einwandfreien Methode, dass das Maximum der Elektrokapillarkurven von *Hg*, *Ni*, *Cu* und *Ag* bei demselben Potential liegt. Zusammenfassend kann man wohl sagen, dass unsere Kenntnisse der Abhängigkeit der Form und der Lage der Elektrokapillarkurve von der Zusammensetzung der Metallphase recht unvollständig sind. Eine erneute experimentelle und theoretische Behandlung der Frage schien uns daher sehr wünschenswert. Als erstes Versuchsobjekt wählten wir wegen der hohen Löslichkeit von *Tl* in *Hg* die Thalliumamalgame, deren thermodynamische Eigenschaften uns dank einer Reihe ausgezeichneten Untersuchungen²⁾ sehr genau bekannt sind.

Experimenteller Teil.

Die Messungen der Grenzflächenspannung wurden mit einem Kapillarlektrometer von der von GOUY³⁾ beschriebenen Form ausgeführt; der Radius der Kapillarspitze war $20\ \mu$ gleich. Als unpolarisierbare Elektrode kam eine Normalkalomelektrode zur Verwendung, die mittels eines Zwischengefäßes mit gesättigtem *KCl* und eines Hebers mit der untersuchten Lösung verbunden war. Die Temperatur schwankte um 21° und wurde nicht genauer reguliert. Da die *Tl*-Amalgame sich an der Luft mit einer Oxydschicht bedecken, musste man über dem Amalgam angesäuertes Wasser schichten, um die Ablesung der Lage des Meniscus im breiten Rohre des Elektrometers (Radius 2 mm) zu ermöglichen. Die Summe der durch den Meniscus des Amalgams und den Wassermeniscus verursachten kapillaren Depressionen bestimmten wir in einem besonderen Versuche aus der Differenz zwischen den Steighöhen des Amalgams in einem Rohre mit dem Durchmesser des Elektrometerrohres und einem Rohre, dessen Durchmesser etwa 30 mm war. Die Oberfläche des Amalgams wurde natürlich auch bei dieser Messung in beiden Röhren mit angesäuertem Wasser überschichtet.

Ehe man das Amalgam in die Kapillarspitze des Elektrometers einführt, müssen die Wände der letzteren mit der Lösung angefeuchtet werden, da sonst das Kapillarrohr durch die Oxyde leicht verunreinigt wird. Im übrigen sind die Messungen mit Amalgamen mit keinen

¹⁾ MÖLLER, Ann. Phys. [4] **27**, 665. 1908. Z. physikal. Chem. **65**, 226. 1909.

²⁾ RICHARDS und DANIELS, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1732. 1919. LEWIS und RANDALL, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 233. 1921. LEWIS und RANDALL, Thermodynamik S. 227, 230, 380. ³⁾ GOUY, Ann. chim. phys. (7) **29**, 145. 1903.

Schwierigkeiten verbunden und stehen an Reproduzierbarkeit den Messungen mit Quecksilber nicht nach. Die Amalgame wurden durch Zusammenschmelzen von Kahlbaumschen Thalliummetall mit Quecksilber hergestellt. Den Tl -Gehalt bestimmten wir nach der von RICHARDS und DANIELS¹⁾ empfohlenen volumetrischen Methode, die Dichten, deren Kenntnis für die Berechnung der Oberflächenspannungen aus Steighöhen notwendig ist, mittels eines Pyknometers. Wir verglichen auch die Werte, die wir auf diese Weise erhielten, mit den Daten von RICHARDS und DANIELS²⁾; der Unterschied überstieg in keinem Falle einige hundertstel Prozent.

Bei der Umrechnung der maximalen Steighöhen auf absolute Werte wurde der maximale Wert der Grenzflächenspannung an der Trennungsfläche $Hg | \text{norm. } Na_2SO_4$ bei 21° nach den Angaben von GOUY 426.9 abs. Einheiten gleichgesetzt. Im nachfolgenden ist die Grenzflächenspannung γ stets in dyn/cm, die P.D. zwischen Normalkalomelelektrode und Amalgam in Volts ausgedrückt; $\gamma_{\max}$ und $\varphi_{\max}$ sind die Werte, die sich auf das Maximum der Elektrokapillarkurve beziehen. Im ganzen sind von uns 44 Kurven mit Hg und sechs verschieden konzentrierten Amalgamen aufgenommen worden. Um die Messungen auf ein möglichst grosses Intervall von φ -Werten auszuweiten, wurden in den meisten Fällen mit derselben Lösung zwei Kurven aufgenommen, wobei in einem Falle die Lösung bis zu einem Gehalt von 0.01 norm. H_2SO_4 angesäuert, im anderen Falle bis zu einem Gehalt von 0.01 norm. KOH alkalisiert wurde. In den sauren Lösungen kann man die Messungen bis zu verhältnismässig kleinen φ -Werten ausdehnen, so dass der aufsteigende Ast gut aufgenommen werden kann, bei steigender kathodischer Polarisation müssen aber die Messungen wegen eintretender Wasserstoffentwicklung bald abgebrochen werden. In der alkalisierten Lösung bleibt die Wasserstoffentwicklung aus, dagegen werden die Messungen bei kleineren φ -Werten unmöglich, da der Meniscus seine Beweglichkeit verliert. In dem Gebiete, in dem die Kurven für die angesäuerten und alkalisierten Lösungen sich überdecken, fallen sie zusammen (vgl. Tabelle 1), so dass der γ -Wert der Amalgame, wie auch im Falle des reinen Hg ³⁾ vom p_H der Lösung unabhängig ist. In dieser Arbeit blieb im Falle des reinen Hg und der Lösungen, die Pyrogallol und Thioharnstoff enthielten,

¹⁾ RICHARDS und DANIELS, loc. cit., S. 1736.

²⁾ RICHARDS und DANIELS,

loc. cit., S. 1745.

³⁾ FRUMKIN und GORODETZKAYA, Z. physikal. Chem. **136**, 215, 1928.

die Zugabe von Säure und Alkali aus. In der Tabelle 1 sind die Kurven angeführt, die mit einer norm. Na_2SO_4 -Lösung erhalten worden sind. Die Werte unter a sind mit angesäuerten (norm. $Na_2SO_4 + 0.01$ norm. H_2SO_4), die unter b mit alkalisierten Lösungen (norm. $Na_2SO_4 + 0.01$ norm. KOH) erhalten worden. Die Kurven der Tabelle 1 sind auf Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Fig. 2 bis 6 stellen eine Reihe weiterer Kurven dar.

Tabelle 1. Tl -Amalgame in norm. Na_2SO_4 .

φ	$\gamma \text{ (5)}$										
	Hg	1.0% Tl		3.35% Tl		10.35% Tl		33.9% Tl		41.5% Tl	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0.4	426.0										
0.5	426.9										
0.6	425.1	412.4		398.8							
0.7	420.9	417.5		414.9		410.4		410.5		407.9	
0.8	414.8	413.8	413.8		413.7	415.9		420.3		422.5	
0.9	406.8	406.6	406.6		408.5		413.5	423.8	424.6	426.2	426.4
1.0	397.0	397.5	397.5		399.9		407.5		423.7	425.5	425.7
1.1	385.8		386.9		389.5		398.4		418.8	421.1	421.2
1.2	372.9		374.0		376.9		386.9		410.5	413.5	413.8
1.3	358.4		359.6		362.3		373.4		399.4	403.0	403.3
1.4	342.1		343.8		346.1		358.0		386.7	390.5	390.6
1.5	324.3		325.5		328.1		340.6		371.1	375.8	375.8
1.6	304.7		305.9		308.6		321.1		353.3		359.3
1.7	283.3		284.0		287.6		299.8		333.1		339.1
1.8	259.7		260.3		263.9		276.3		310.8		317.3
1.9	234.0		235.0		238.0		250.7		286.1		292.8
2.0							222.3		259.1		266.5
$\gamma_{\max}$	426.9	417.5		415.0		415.9		427.6		426.4	
$\varphi_{\max}$	0.48	0.67		0.73		0.80		0.92		0.93	

Tabelle 2 gibt die Abhängigkeit der Lage des Maximums von der Zusammensetzung der Lösung wieder. Für jedes Amalgam und jede Lösung sind hier zwei Zahlen angeführt, von denen die erste den Wert von $\varphi_{\max}$ — $(\varphi_{\max})_{Na_2SO_4}$ und die zweite den Wert von $(\gamma_{\max})_{Na_2SO_4}$ — $\gamma_{\max}$ für die betreffende Kombination ergibt; $(\varphi_{\max})_{Na_2SO_4}$ und $(\gamma_{\max})_{Na_2SO_4}$ sind die Werte von $\varphi_{\max}$ und $\gamma_{\max}$, die man mit demselben Amalgam in norm. Na_2SO_4 erhält.

Aus den Daten, die wir erhalten haben, können folgende Schlüsse gezogen werden. Die Einführung von Tl erniedrigt die Oberflächenspannung des Hg , wenn φ unter einem bestimmten Wert liegt und erhöht sie bei höheren φ -Werten (Tabelle 1, Fig. 1 und 2). Die Lage der Schnittpunkte der Kurven der Amalgame mit der Hg -Kurve hängt

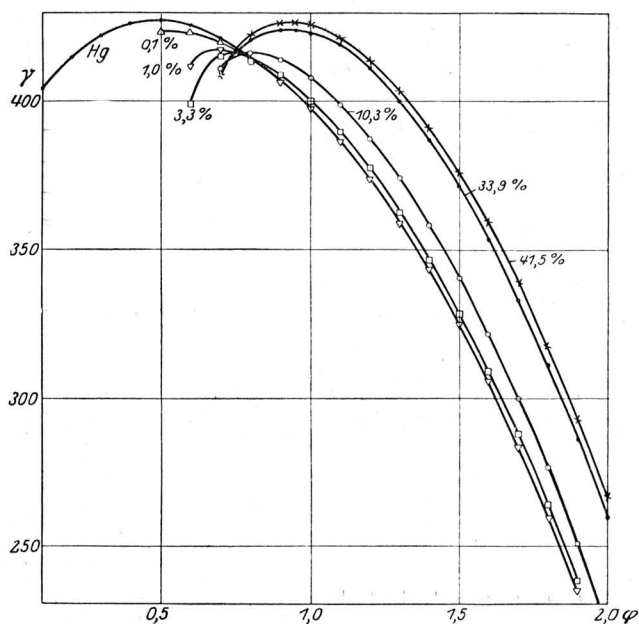


Fig. 1. Hg und Tl-Amalgame mit 0.1%, 1.0%, 3.3%, 10.3%, 33.9% und 41.5% Tl in norm. Na_2SO_4 .

Tabelle 2. Abhängigkeit der Lage des Maximums von der Zusammensetzung der Lösung.

Prozent Tl	Lösung			
	norm. Na_2SO_4	0.01 norm. Na_2SO_4	norm. Na_2SO_4 + $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	norm. Na_2SO_4 + $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$
0.0	0; 0	—; 0.8	— 0.28; 32.4	0.23; 38.7
1.0	0; 0			0.16; 33.5
3.35	0; 0			
10.35	0; 0			
33.9	0; 0			0.15; 31.2
41.5	0; 0	—; 0.6	— 0.23; 21.3	

Prozent Tl	Lösung				
	norm. Na_2SO_4 + $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	norm. KNO_3	norm. NaCl	0.5 norm. KOH	0.5 norm. KJ
0.0	0.36; 34.2	0.08; 5.2	0.08; 3.0	—; 1.1	0.32; 20.4
1.0	0.31; 33.0				
3.35	0.29; 30.2				
10.35	0.28; 30.9				
33.9	0.25; 28.1		0.07; 3.2		0.23; 17.8
41.5		0.06; 3.7		—; 2.2	0.23; 16.9

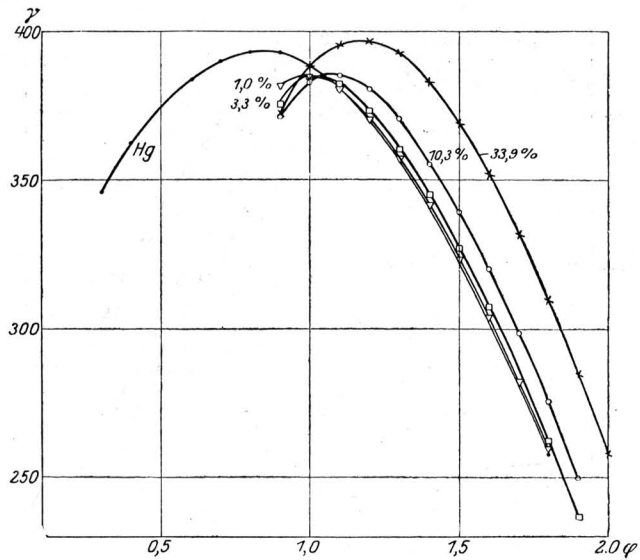


Fig. 2. *Hg* und *Tl*-Amalgame mit 1.0%, 3.3%, 10.3% und 33.9% *Tl* in norm. Na_2SO_4 + 0.5 mol. Thioharnstoff.

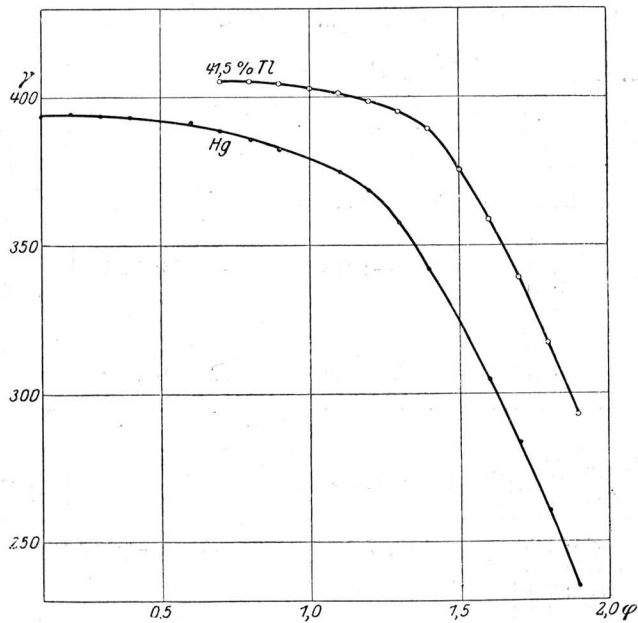


Fig. 3. *Hg* und 41.5% *Tl*-Amalgam in norm. Na_2SO_4 + $\frac{1}{6}$ mol. Isoamylalkohol.

von der Zusammensetzung der Lösung ab. In norm. Na_2SO_4 liegen sie zwischen $\varphi = 0.75$ und $\varphi = 0.85$ (Fig. 1), in norm. $Na_2SO_4 + CS(NH_2)_2$ zwischen $\varphi = 1.0$ und $\varphi = 1.1$ (Fig. 2). Die $Na_2SO_4 + C_5H_{11}OH$ -Kurve des Amalgams (Fig. 3), soweit sie aufgenommen werden kann, liegt ganz über der entsprechenden Hg -Kurve. Bei genügend hohen φ -Werten werden die Amalgamkurven in allen untersuchten Lösungen den Hg -Kurven nahezu parallel (genauer darüber vgl. weiter unten). Der Wert von $\gamma_{\max}$ wird bei der Einführung des Thalliums zuerst erniedrigt, geht durch ein Minimum und fängt dann an zu steigen (Tabelle 1, Fig. 1

und 2). Der $\varphi_{\max}$ -Wert steigt dagegen stetig bei wachsendem Tl -Gehalt. Die Verschiebung des Maximums erreicht in der norm. Na_2SO_4 -Lösung 0.45 (Tabelle 1, Fig. 1). In den Lösungen, in denen schon das Hg an sich ein nach rechts verschobenes Maximum zeigt, ist der Einfluss des Tl -Gehaltes etwas geringer; so ändert sich im Falle einer $Na_2SO_4 + CS(NH_2)_2$ -Lösung beim Übergang von Hg zum 33.9%igen Amalgam $\varphi_{\max}$ von 0.84 bis zu 1.17, also nur um 0.33 (Tabelle 1 und 2). Dagegen ist der

Einfluss des Tl -Gehaltes auf die Lage des Maximums in einer $Na_2SO_4 + C_5H_{11}OH$ -Lösung, in der das Maximum für Quecksilber nach links verschoben ist, noch etwas grösser als in norm. Na_2SO_4 . Vergleicht man die gegenseitige Lage der Kurven, die mit demselben Amalgam in verschiedenen Lösungen erhalten wurden, so stösst man auf dieselben Gesetzmässigkeiten; die auch mit reinem Hg beobachtet werden. In Lösungen anorganischer Elektrolyte (Fig. 4 und 6) bekommt man Kurven, deren absteigende Äste in einer gewissen Entfernung vom Maximum zusammenfallen, das Maximum und die aufsteigenden Äste zeigen dagegen den bekannten Einfluss der Natur des

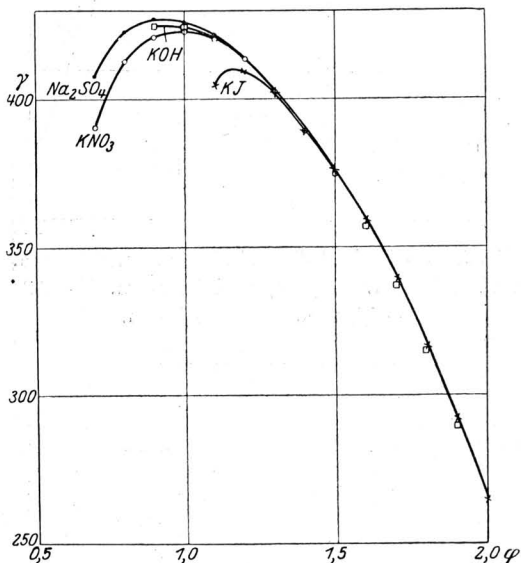


Fig. 4. 41.5% Tl -Amalgam in norm. Na_2SO_4 , 0.5 norm. KOH , norm. KNO_3 und 0.5 norm. KJ ,

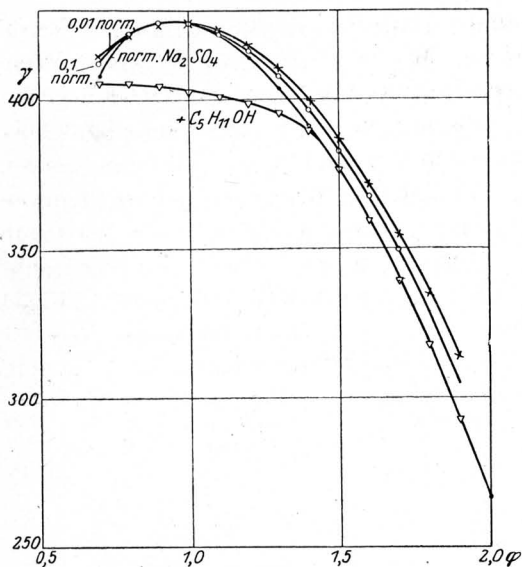


Fig. 5. 41.5% Tl-Amalgam in 0.01 norm., 0.1 norm. und 1.0 norm. Na_2SO_4 und in norm. Na_2SO_4 + $1/6$ mol. Isoamylalkohol.

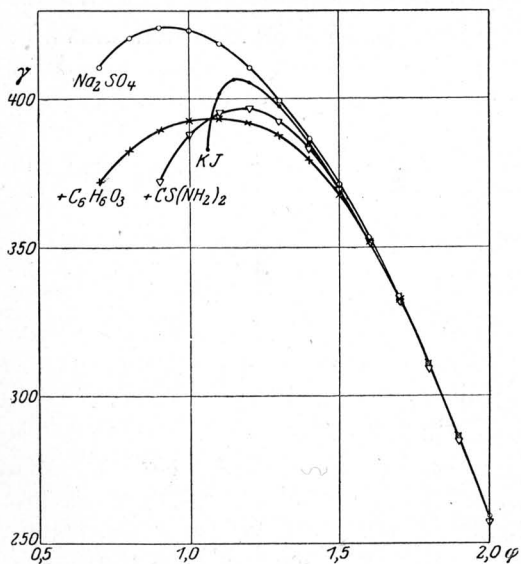


Fig. 6. 33.9% Tl-Amalgam in norm. Na_2SO_4 , norm. Na_2SO_4 + mol. Pyrogallol, norm. Na_2SO_4 + 0.5 mol. Thioharnstoff und 0.5 norm. KJ.

Anions. Vermindert man die Konzentration des Elektrolyten (Fig. 5), so wird die Kurve genau so wie im Falle des Hg breiter¹⁾.

Auch die Beeinflussung der Elektrokapillarkurven durch organische Substanzen hat denselben Charakter wie dort²⁾. Pyrogallol und Thioharnstoff verschieben das Maximum nach rechts, Amylalkohol nach links (Fig. 5 und 6). In genügender Entfernung vom Maximum verschwindet der Einfluss der organischen Substanz. Eine quantitative Auskunft über die Lage des Maximums gibt Tabelle 2. Wie ersichtlich, ist die Beeinflussung der Größen φ_{max} und γ_{max} durch kapillaraktive Substanzen im Falle der Amalgame etwas kleiner als im Falle des reinen Hg , der Unterschied ist aber nicht gross und alle charakteristischen Züge der mit Hg beobachteten Erscheinungen bleiben auch hier erhalten.

¹⁾ Vgl. GOUY, Ann. phys. (9) 7, 150. 1917. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. 103, 65. 1922.

²⁾ GOUY, Ann. chim. phys. (8) 8, 291. 1906. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. 35, 792. 1926. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. VII.

Die Lösung in der Kapillarspitze muss ausser den aufgezählten Bestandteilen noch eine gewisse Menge Tl -Ionen enthalten, deren Konzentration von dem Werte von φ abhängt. Wir wollen diese Konzentration für einige Fälle abschätzen und zeigen, dass, abgesehen von den Punkten, die dem kleinsten φ -Werte entsprechen (anodisches Ende der Kurven), diese sehr klein ist. Bei dieser Rechnung machten wir von den Daten Gebrauch, die im zitierten Werke von LEWIS und RANDALL¹⁾ angeführt sind. Betrachten wir zuerst den Fall des 41·5%igen Amalgams. Die EMK der Kette Tl -Amalgam (41·5%), $Tl \parallel$ Normalelektrode ist gleich 0·614. In einer 0·1 norm. HNO_3 -Lösung ist $\varphi_{\max}$ gleich 0·96; der Aktivitätskoeffizient der Tl -Ionen in dieser Lösung ist gleich 0·64. Daraus berechnet sich die Konzen-

tration der Tl -Ionen für $\varphi = \varphi_{\max}$ zu $\frac{1}{0.64} \cdot 10^{\frac{0.614 - 0.96}{0.0582}} = 10^{-5.75}$, für $\varphi = 0.7$ (anodisches Ende) zu $\frac{1}{0.64} \cdot 10^{\frac{0.086}{0.058}} = 0.5 \cdot 10^{-2}$.

Für das 1%ige Amalgam haben wir: EMK der Kette Tl -Amalgam (1%), $Tl \parallel$ Normalelektrode = 0·472, in einer norm. Na_2SO_4 -Lösung ist $\varphi_{\max}$ gleich 0·67. Der Aktivitätskoeffizient von Tl -Ionen in dieser Lösung ist nicht bekannt, aber aus der Löslichkeit von $TlCl$ folgt für den Aktivitätskoeffizienten dieses Salzes der Wert 0·4. Wir wollen in erster Annäherung den Aktivitätskoeffizienten des Tl -Ions demselben Werte gleichsetzen. Wir bekommen dann für die Konzentration der

Tl -Ionen für $\varphi = \varphi_{\max}$ den Wert $\frac{1}{0.4} \cdot 10^{\frac{0.47 - 0.67}{0.058}} \sim 10^{-3}$ und für $\varphi = 0.6$ (anodisches Ende) den Wert $\frac{1}{0.4} \cdot 10^{\frac{0.47 - 0.60}{0.058}} \sim 1.5 \cdot 10^{-2}$. Die

Konzentration der Tl -Ionen ist also im Maximum der Kurve sehr gering, steigt aber am anodischen Ende bis zu einem beträchtlichen Wert an.

Messungen des Reststromes, die wir ausgeführt haben, stehen damit in vollständiger Übereinstimmung: Am anodischen Ende der Amalgamkurven (es handelt sich um die Kurven in angesäuerten Lösungen, da in neutralen oder alkalischen Lösungen die Messungen nicht bis zu genügend kleinen φ -Werten fortgesetzt werden können) beobachtete man einen merklichen, 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ gleichen Reststrom, der vom Amalgam zu der Lösung fliesst. Vergrösserte man den φ -Wert

¹⁾ LEWIS und RANDALL, loc. cit., S. 320, 329.

um einige Zentivolt, so sank der Reststrom unter $5 \cdot 10^{-9}$ und wurde mit dem Galvanometer, das uns zur Verfügung stand, unmessbar.

Es schien uns weiterhin noch interessant festzustellen, wie sich die Oberflächenspannung der *Tl*-Amalgame bei noch stärkerer anodischer Polarisation, also bei weiterem Herabsetzen der Grösse von φ verändert, insbesondere, ob dabei ähnliche Erscheinungen wie am flüssigen Gallium beobachtet werden können¹⁾. Diese Messungen konnten wegen mangelhafter Beweglichkeit des Meniscus mit unserem Elektrometer nicht mehr ausgeführt werden, und wir mussten zu demselben U-förmigen Kapillarelektrometer zurückgreifen, der in der zitierten Arbeit zur Verwendung kam. Diese Messungen zeigten, dass eine weitere Verminderung des φ -Wertes in sauren Lösungen keine wesentliche Veränderung der Lage des Meniscus hervorruft. In norm. *KOH* beobachtete man dagegen unter diesen Umständen einen starken Aufstieg des Amalgams im Kapillarrohr des Elektrometers, also eine Abnahme der Grösse γ . So stieg im Falle des 41·5%igen Amalgams beim Übergang von $\varphi = 0\cdot8$ zu $\varphi = 0\cdot6$ der Meniscus auf einer Strecke, die einer Verminderung des γ -Wertes auf 70 Einheiten entspricht, und klopfte man auf das Elektrometer, so bewegte sich der Meniscus noch weiter: der gesamte Effekt würde auf eine 150 Einheiten gleiche Verminderung der Oberflächenspannung hindeuten. Wurde jetzt auf das Amalgam im breiten Rohre des Elektrometers ein Unterdruck aufgelegt, so dass das Amalgam sich aus dem Kapillarrohre zurückziehen musste, so schrumpfte seine Oberfläche zusammen, was auf die Anwesenheit eines festen Häutchens hindeutete. Diese Erscheinungen waren aber bei weitem nicht so stark ausgesprochen wie beim Gallium. Bei einer weiteren Herabsetzung des φ -Wertes bis auf Null fiel die Oberflächenspannung noch auf etwa 50 Einheiten. Im ganzen haben diese Vorgänge im Falle der *Tl*-Amalgame mehr Ähnlichkeit mit denen, die am Quecksilber bei starken anodischen Polarisationen beobachtet werden²⁾, als mit der Häutchenbildung im Falle des Galliums.

Thermodynamische Theorie.

Die thermodynamische Theorie der Elektrokapillarkurven der Amalgame ist von einem von uns³⁾ schon behandelt worden. Aus dem in dieser Arbeit angeführten experimentellen Material folgt aber, dass ein Teil der Schlüsse, die damals gezogen wurden, nicht mehr

¹⁾ FRUMKIN und GORODETZKAYA, loc. cit.
KAYA, loc. cit.

²⁾ FRUMKIN und GORODETZKAYA, loc. cit.
³⁾ FRUMKIN, Z. physikal. Chem. 103, 66. 1923.

aufrecht erhalten werden kann. Wir wollen dementsprechend auf die Grundlagen der Theorie noch einmal eingehen.

Die von GIBBS für eine beliebige Grenzfläche abgeleitete Gleichgewichtsbedingung lautet bekanntlich:

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

wo Γ_i die Oberflächendichten, μ_i die thermodynamischen Potentiale einzelner Bestandteile sind; die Summierung ist über alle Bestandteile auszuführen¹⁾. Wir wollen diese Gleichung auf unseren Spezialfall anwenden und die Glieder, die sich auf Hg -Metall, Hg -Ionen, Tl -Metall, Tl -Ionen und Lösungsmittel beziehen, gesondert betrachten. Es gilt dann:

$$d\gamma = - \left\{ \begin{aligned} &\Gamma_{Tl} d\mu_{Tl} - \Gamma_{Tl} d\mu_{Tl} - \Gamma_{Hg} d\mu_{Hg} - \Gamma_{Hg_2^{..}} d\mu_{Hg_2^{..}} \\ &- \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \sum \Gamma_i d\mu_i. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Die Summierung ist jetzt nur noch über die übrigen Bestandteile auszuführen. Nun gelten folgende Beziehungen:

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

Aus (1) und (2) folgt:

$$d\gamma = - \left\{ \begin{aligned} &(\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl}) d\mu_{Tl} - (\Gamma_{Hg} + 2\Gamma_{Hg_2^{..}}) d\mu_{Hg} \\ &+ (2\Gamma_{Hg_2^{..}} + \Gamma_{Tl}) F d\varphi - \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \sum \Gamma_i d\mu_i. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Jetzt ist die Zahl der Summanden der Zahl der unabhängigen Bestandteile gleich. Die Grösse $(2\Gamma_{Hg_2^{..}} + \Gamma_{Tl})F$ ist gleich E , wenn wir mit E die Elektrizitätsmenge bezeichnen, die mit der Menge der Ionen verbunden ist, welche bei der Vergrößerung der Trennungsfläche Amalgam/Lösung auf 1 cm^2 aus der Lösung verschwinden. Wäre die Zusammensetzung des Amalgams bis zur Trennungsfläche dieselbe wie im Innern der Metallphase und enthielte die Oberflächenschicht keine adsorbierten Hg - und Tl -Ionen, so könnte man die beiden Grössen $(\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl})$ und $(\Gamma_{Hg} + 2\Gamma_{Hg_2^{..}})$ gleichzeitig gleich Null setzen. Reduzieren sich nämlich alle Vorgänge bei der Bildung einer frischen Oberfläche auf den Übergang von Metall aus dem Amalgam in die Lösung oder umgekehrt, so heben sich die Grössen, die sich auf das Metall und das entsprechende Ion beziehen, gegenseitig auf. Ist z. B. die Ladung der Oberfläche negativ (absteigender Ast der Elektrokapillarkurve), so gehen bei der Entstehung einer frischen Oberfläche Tl -Ionen in die Lösung

¹⁾ Vgl. CASSEL, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. VI, S. 104. 1927 und FRUMKIN, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. VII.

und aus dem Amalgam verschwindet eine äquivalente Menge Tl -Atome, Γ_{Tr} ist positiv, Γ_{Tl} negativ und die Summe dieser beiden Grössen ist gleich Null. Wenn aber neben diesem Vorgange der Aufladung der Trennungsfläche noch richtige Adsorptionsvorgänge auftreten, ist dieses nicht mehr der Fall. Man kann also die Grössen $(\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tr})$ und $(\Gamma_{Hg} + 2\Gamma_{Hg_2^{++}})$ als ein Mass der gesamten in der Oberflächenschicht adsorbierten Mengen Tl und Hg betrachten, wobei die ionisierte und die nichtionisierte Form zusammengerechnet werden müssen. Wir wollen dementsprechend diese Grössen einfach mit Γ_{Tl} und Γ_{Hg} bezeichnen, wobei aber nicht zu vergessen ist, dass die eventuell adsorbierten Ionenmengen hier mit einbegriffen sind. Gleichung (3) reduziert sich also schliesslich auf:

$$d\gamma = -\Gamma_{Hg}d\mu_{Hg} - \Gamma_{Tl}d\mu_{Tl} + E d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (4)$$

wenn wir ausserdem die Annahme machen, dass die Lösungen noch so verdünnt sind, dass man die Grösse $d\mu_{H_2O}$ vernachlässigen kann¹⁾. Wir wollen jetzt einige Sonderfälle der Gleichung (4) betrachten. Zunächst nehmen wir an, dass die Grössen μ_{Hg} , μ_{Tl} und μ_i konstant sind. Diesen Fall haben wir vor uns, wenn wir ein Amalgam konstanter Zusammensetzung polarisieren und die Gleichgewichtskonzentration der Tl -Ionen in der Lösung so gering ist, dass die Grössen μ_i als von φ unabhängig betrachtet werden können. Dann reduziert sich Gleichung (4) auf:

$$d\gamma = E d\varphi. \quad (5)$$

Es gilt also für das Amalgam die gewöhnliche Differentialgleichung von LIPPMANN-HELMHOLTZ. Wir wollen zuerst annehmen, dass den Tl -Ionen keine spezifische Adsorbierbarkeit an der Amalgamoberfläche zukommt (die Adsorption von Hg_2^{++} -Ionen kommt in unserem Falle nicht in Betracht). Dann ist E einfach gleich der Ladungsdichte der Amalgamoberfläche und im Maximum der Kurve muss nach (5) diese gleich Null werden. Wie wir aber im experimentellen Teil gezeigt haben, ist das Maximum der Elektrokapillarkurve der Amalgame im Vergleich mit dem Maximum des Hg stark verschoben. Wenn wir z. B. folgende Kette aufbauen: $Pt|Hg$ polarisiert bis zum Maximum

¹⁾ Man könnte auch zur Gleichung (4) unmittelbar gelangen, wenn man von vornherein die zwei Metalle und das Elektron als drei unabhängige Bestandteile betrachten würde, ähnlich wie dies von SCHOFIELD (Philos. Mag. 50, 641. 1926) für den Fall des reinen Hg gemacht wird; wir zogen aber vor, den hier angegebenen Weg einzuschlagen, weil die Bedeutung der verschiedenen Grössen, die in Gleichung (4) auftreten, dabei klarer zutage tritt.

$|Na_2SO_4|$ Tl -Amalgam (41·5%) polarisiert bis zum Maximum $|Hg|Pt$, so wird zwischen ihren Polen eine 0·45 Volt gleiche P.D. bestehen. Nach dem, was wir über die Bedeutung des Maximums gesagt haben, sind die Oberflächen des Amalgams und des Quecksilbers in dieser Kette ungeladen. Ionenadsorptionspotentiale können sich in diesem Falle nicht ausbilden, da die $\gamma_{\max}$ -Werte des Amalgams und des Hg durch Na_2SO_4 nicht erniedrigt, sondern erhöht werden (Tabelle 2). Schliesslich wäre es sehr unwahrscheinlich, dass der Effekt durch eine verschiedene Orientierung oder Polarisierung der H_2O -Moleküle an der Oberfläche des Amalgams und des Hg bedingt sein könnte. In diesem Falle hätte man nämlich ganz verschiedene Effekte erwarten müssen, je nachdem die Oberflächenschicht Wassermoleküle oder Moleküle gelöster kapillaraktiver Substanzen enthält; in Wirklichkeit besteht aber eine nur geringe Abhängigkeit der Grösse der Verschiebung des Maximums durch Tl von der Zusammensetzung des der Lösung zugewandten Teiles der Oberflächenschicht, wie aus unseren Versuchen mit Amylalkohol, Pyrogallol und Thioharnstoff folgt. Trotzdem jeder einzelne $\varphi_{\max}$ -Wert durch diese Substanzen stark verändert wird, ändert sich die Differenz zwischen den Werten, die sich auf Amalgame und Quecksilber beziehen, nur wenig. Es bleibt nur noch die Annahme übrig, dass die P.D. in der auf die angegebene Weise zusammengesetzten Kette durch Potentialsprünge bedingt ist, die in den Oberflächenschichten der Metalle sitzen. Setzen wir den Potentialsprung in der Oberflächenschicht des Hg gleich Null, so muss man in der Oberflächenschicht des Amalgams im Maximum der Elektrokapillarkurve die Existenz eines Potentialsprunges annehmen, welcher der wässrigen Phase ein 0·45 Volt gleiches positives Potential verleiht. Die Existenz dieser Potentialsprünge ist als eine der Existenz von Kontaktpotentialen (Voltaeffekten) zwischen Metallen im Vakuum analoge Erscheinung zu betrachten, auch dem Zeichen nach stimmt die beobachtete P.D. mit dem Voltaeffekt, den man zwischen Hg und einem unedleren Metalle erwarten muss, überein.

Wir wollen jetzt noch die Möglichkeit einer Adsorption von Tl -Ionen durch die Amalgamoberfläche in Betracht ziehen. Es sei zunächst hervorgehoben, dass es sich hier nicht etwa, wie es für den Fall der Verschiebung des Maximums durch kapillaraktive Anionen nach der Theorie von KRÜGER¹⁾ angenommen wird, um die Adsorption

¹⁾ KRÜGER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse S. 33. 1904.

eines Tl enthaltenden Komplexes handeln kann, denn die Erscheinung der Verschiebung des Maximums durch das Tl tritt in Lösungen verschiedener Elektrolyte unabhängig von ihrer Konzentration und nahezu unabhängig von ihrer Zusammensetzung auf. Es kommt also nur die Adsorption des allen Lösungen gemeinsamen Bestandteiles, d. h. des Tl -Ions in Betracht. Nimmt man an, dass Tl -Ionen von der Amalgamoberfläche adsorbiert werden, so kann man sich folgendes Bild von dem Zustande der Oberfläche im Maximum der Kurve machen. Die Oberfläche ist negativ geladen und es sitzt darauf eine der Ladungsdichte äquivalente Menge fest adsorbierter (aber nicht etwa einfach elektrostatisch angezogener, da in diesem Falle sie durch Na^+ -Ionen ersetzt würden) Tl -Ionen. Dann ist E gleich Null, die Ladungsdichte aber von Null verschieden. Vergleicht man diese Auffassung mit der, die wir oben formuliert haben, so sieht man, dass ein reeller Unterschied zwischen ihnen nicht besteht. Es scheint belanglos zu sein, ob man annimmt, dass im Maximum der Kurve positive Tl -Ionen auf einer negativ geladenen Oberfläche sitzen, oder dass in einer Tl -haltigen Oberfläche eine positive P.D. zwischen Aussenraum und Amalgam besteht. Das wesentliche ist, dass die Ausbildung des Potentialsprunges in der Oberflächenschicht in diesem Falle mit keinen Veränderungen in der Zusammensetzung der Elektrolytlösung verknüpft ist, dass also die Anwesenheit dieser Lösung für das Zustandekommen der P.D. in der erwähnten Kette gar nicht notwendig erscheint.

Wir haben bis jetzt stillschweigend angenommen, dass an den Grenzen zwischen den verschiedenen Metallphasen Potentialsprünge nicht bestehen. Nimmt man an, dass an der Grenzfläche Amalgam | Quecksilber ein beliebiger Potentialsprung existiert und ein ihm entgegengesetzt gerichteter Potentialsprung von gleicher Grösse an der Grenzfläche Amalgam | Lösung vorhanden ist, so wird sich dieses System von Potentialsprüngen durch keine Wirkung auf E offenbaren. Daraus folgt, dass man einen beliebigen Teil der P.D. in unserer Kette, ähnlich wie dies im Falle des Voltaeffektes im Vakuum meist gemacht wird, auf die Grenze zwischen den beiden Metallen verlegen kann. Man kann z. B. annehmen, dass in der Oberflächenschicht im Maximum der Kurve (oder auch bei dem φ -Wert, bei dem Γ_{Tl} und Γ_{Hg} gleich Null werden), kein Potentialsprung existiert und durch diese Annahme die Grösse des Potentialsprunges zwischen den Metallphasen festlegen. Bei kleineren φ -Werten muss man dann in der an die Lösung grenzenden Schicht des Amalgams die Existenz eines Potentialsprunges, der dem

Potentialsprünge zwischen *Hg* und Amalgam gleichgerichtet ist, annehmen, bei genügend grossen φ -Werten (siehe weiter unten) werden sich die Wirkungen dieser beiden Potentialsprünge gerade aufheben. Die Potentialsprünge in der an die Lösung grenzenden Schicht des Amalgams können auf diese Weise als P.D. zwischen Amalgaminnern und adsorbierten *Tl*- oder *Hg*-Schichten aufgefasst werden. Soweit wir dieses Gebiet übersehen können, sind Versuche, die zu einer Entscheidung zwischen diesen verschiedenen Ausdrucksweisen der experimentellen Resultate führen könnten, prinzipiell unrealisierbar. Wie man sich aber die Verteilung der Potentialsprünge im Innern der Metallphasen auch vorstellen will, die Erscheinung der Verschiebung des Maximums ist jedenfalls als ein mit der Existenz von Voltaeffekten zwischen Metallen im Vakuum eng zusammenhängendes Phänomen zu betrachten.

Ändern wir bei konstantem Potential die Zusammensetzung des Amalgams, so muss die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom *Tl*-Gehalt nach Gleichung (4) durch den Ausdruck:

$$d\gamma = -I_{Hg}d\mu_{Hg} - I_{Tl}d\mu_{Tl} \quad (6)$$

wiedergegeben werden. Durch geeignete Wahl der Lage der Trennungsfläche lässt sich Gleichung (6) auf

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_{Hg}}\right)_\varphi = -I_{Hg} \quad (7)$$

oder

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_{Tl}}\right)_\varphi = -I_{Tl} \quad (7a)$$

reduzieren. Im ersten Falle ist die Lage der Trennungsfläche durch die Bedingung $I_{Tl}=0$, im zweiten Falle durch die Bedingung $I_{Hg}=0$ definiert. Nach dem, was wir oben über die gegenseitige Lage der Kurven gesagt haben, folgt aus Gleichung (7a), dass die adsorbierte Menge von *Tl* eine Funktion von φ ist: Bei genügend kleinen φ -Werten wird *Tl* an der Grenzfläche Amalgam | Lösung positiv adsorbiert, beim steigenden φ geht die adsorbierte Menge durch einen Nullwert und wird dann negativ. Die Zusammensetzung der Grenzschicht hängt also von dem von aussen angelegten elektrischen Felde ab. Die negative Adsorption strebt bei wachsendem φ einem bestimmten Grenzwerte zu, solange die Konzentration der Amalgame 10% nicht übersteigt. Berechnet man z. B. die Differenzen Δ zwischen den gleichen φ -Werten entsprechenden γ -Werten von *Hg* und von 10·3%igem Amalgam, so findet man folgende Zahlen.

Tabelle 3.

φ	Δ	φ	Δ
0.7	10.5	1.4	— 15.9
0.8	— 1.1	1.5	— 16.3
0.9	— 6.7	1.6	— 16.4
1.0	— 10.5	1.7	— 16.5
1.1	— 12.6	1.8	— 16.6
1.2	— 14.0	1.9	— 16.7
1.3	— 15.0		

Ist $\varphi \geq 1.5$, so werden die Δ -Werte in den Fehlergrenzen konstant, der Mittelwert für dieses Intervall, den wir mit Δ_l bezeichnen werden, ist gleich —16.5. Auf ähnliche Weise findet man den Wert von Δ_l für das 3.35%ige Amalgam gleich —4.0 und für das 1.0%ige Amalgam gleich —1.1. Aus diesen Grössen lässt sich nach (7a) der Grenzwert der negativen Adsorption von Tl oder, was rechnerisch einfacher ist, nach (7) der Grenzwert der positiven Adsorption von Hg berechnen. Für die konzentrierteren Amalgame (33.9%ig und 41.5%ig) lässt sich die Rechnung nicht durchführen. Die Δ -Werte zeigen ein regelmässiges Ansteigen auch bei den grössten φ -Werten, bei denen die Messungen noch möglich sind. Diese Verschiedenheit im Verhalten der Amalgame ist vielleicht dadurch bedingt, dass die verdünnteren Amalgame im wesentlichen als eine Lösung der Verbindung Tl_2Hg ¹⁾ in Hg , die konzentrierteren als eine Lösung von Tl in dieser Verbindung aufzufassen sind. Gleichung (7) kann man noch so schreiben:

$$I_{Hg} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_1} \right)_{\varphi} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta}{\partial \ln a_1}, \quad (8)$$

wenn wir mit a_1 die Aktivität des Hg im Amalgam bezeichnen. Diese Aktivität kann nach den Tabellen von LEWIS und RANDALL²⁾ interpoliert werden. Die für unsere Rechnung notwendigen Daten sind in Tabelle 4 angeführt, N_1 und N_2 bedeuten die Molbruchteile von Hg und Tl im Amalgam.

Tabelle 4.

Proz. Tl	N_2	a_2	N_1	$\frac{a_1}{N_1}$	$-\lg a_1$	Δ_l	$\frac{\Delta_l}{\lg a_1}$
0	0	0	1	1	0	0	—
1.0	0.0098	0.0112	0.9902	0.999	0.0047	— 1.1	$2.3 \cdot 10^2$
3.35	0.0329	0.0495	0.9671	0.993	0.0176	— 7.0	$2.27 \cdot 10^2$
10.35	0.102	0.0294	0.898	0.948	0.0699	— 16.5	$2.36 \cdot 10^2$
							$2.31 \cdot 10^2$

¹⁾ RICHARDS und DANIELS, loc. cit., S. 1765. KURNAKOW und PUSCHIN geben die Zusammensetzung $TlHg_2$ an (Z. anorgan. Chem. **30**, 86. 1902). ²⁾ LEWIS und RANDALL, loc. cit., S. 227, 230.

Die Grösse Δ_l ist in den Fehlergrenzen $\lg a_1$ proportional, die Grösse Γ_{Hg} ist also nach (8) in diesem Konzentrationsbereiche von der Konzentration unabhängig; der Absolutwert von Γ_{Hg} berechnet sich nach Tabelle 4 und Gleichung (8) zu

$$\frac{2 \cdot 31 \cdot 10^2}{2 \cdot 303 \cdot 8 \cdot 316 \cdot 10^7 \cdot 294} = 4 \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ Mol/cm}^2.$$

An der Oberfläche dieser Amalgame existiert also bei genügend hohen φ -Werten eine $\frac{4 \cdot 1 \cdot 10^{-9} \cdot 200 \cdot 6}{13 \cdot 55} = 6 \cdot 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ dicke Schicht, die kein Tl enthält. Die Dicke dieser Schicht übersteigt um etwa das Zweifache den Durchmesser eines Quecksilberatoms¹⁾. Es wäre aber frühzeitig aus dieser Tatsache theoretische Folgerungen zu machen, ehe wir nicht über ähnliche Daten für Amalgame anderer Metalle verfügen.

Die Lage des absteigenden Astes der Amalgamkurven ist auf diese Weise durch eine sehr einfache Gesetzmässigkeit definiert. Wir wollen nun versuchen, mit Hilfe der Gleichung (4) einige Aussagen über die gegenseitige Lage und Form auch der anderen Teile der Kurven zu machen. Definieren wir die Lage der Trennungsfläche so, dass Γ_{Hg} gleich Null wird, so gilt nach (4):

$$\gamma = -\Gamma_{Tl} d\mu_{Tl} + E d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i.$$

Daraus folgt bei konstanten μ_i :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mu_{Tl}} \right)_{\varphi} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{Tl}}{\partial \varphi} \right)_{\mu_{Tl}}. \quad (9)$$

Eine analoge Gleichung hat FRUMKIN²⁾ auf die Elektrokapillarkurven wässriger Lösungen organischer Substanzen schon angewandt. In unserem Falle gestaltet sich aber die Rechnung komplizierter, da die Amalgame sehr grosse Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen zeigen und insbesondere da die Konzentration der oberflächenaktiven Substanz im Innern der Phase in diesem Falle im Vergleich mit der Konzentration in der Oberflächenschicht nicht vernachlässigt werden kann, wie es in der zitierten Arbeit angenommen wurde.

Führen wir die Konzentration des Thalliums in der Oberflächenschicht c' und die Konzentration im Amalgam c (in Molen pro Kubik-

1) $3 \cdot 09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ nach GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Chem. **133**, 409. 1928.

2) FRUMKIN, Z. Physik **35**, 795. 1926.

zentimeter) ein und bezeichnen wir mit δ die Dicke der Oberflächenschicht, dann haben wir die Beziehung:

$$\Gamma_{Tl} = (c' - c)\delta, \quad (10)$$

und nach (9):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mu_{Tl}}\right)_\varphi = - \left(\frac{\partial \Gamma_{Tl}}{\partial c'}\right)_\mu \left(\frac{\partial c'}{\partial \varphi}\right)_\mu = - \delta \left(\frac{\partial c'}{\partial \varphi}\right)_\mu. \quad (11)$$

Den Index Tl wollen wir weiterhin weglassen. Die Grösse E kann man gleich $-C[(\varphi - \varphi_N)kc' + (\varphi - \varphi_0)(1 - kc')]$ setzen, wenn man mit C die Kapazität der Doppelschicht, mit φ_0 und φ_N die $\varphi_{\max}$ -Werte, die einer Tl -freien bzw. einer mit Tl vollständig besetzten Oberflächenschicht entsprechen, bezeichnet; k ist ein Proportionalitätsfaktor, der so gewählt wird, dass kc' dem Bruchteile der mit Tl besetzten Oberfläche gleichgesetzt werden kann. Aus (10) folgt jetzt:

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial \varphi}\right)_\mu = -C(\varphi_N - \varphi_0) \frac{k}{\delta} \left(\frac{\partial c'}{\partial \mu}\right)_\varphi. \quad (12)$$

Ehe wir zur Integration der Gleichung (12) schreiten, wollen wir noch einen besonders einfachen Fall betrachten. Es sollen nämlich die Gesetze der verdünnten Lösungen auf das Amalgam anwendbar sein $\left(d\mu = R T \frac{dc}{c}\right)$ und ausserdem soll Proportionalität zwischen c' und c bestehen. Setzen wir c' gleich ac , so ist $e^{\frac{W}{RT}} a$ gleichzusetzen, wenn wir mit W die Adsorptionsarbeit pro Mol Tl bezeichnen. Unter diesen Annahmen folgt aus (12), wenn wir mit A die positive Konstante $C(\varphi_N - \varphi_0) \frac{K}{\delta}$, mit W_0 den φ_0 entsprechenden W -Wert bezeichnen:

$$c' = e^{\frac{W_0 - A(\varphi - \varphi_0)}{RT}} c \quad (13)$$

und nach (10):

$$\Gamma = \left[e^{\frac{W_0 - A(\varphi - \varphi_0)}{RT}} - 1 \right] c \delta.$$

Die Grösse Γ ist ≥ 0 , je nachdem $(\varphi - \varphi_0) \leq \frac{W_0}{A}$; ist φ gleich $\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{W}{A}$, so wird Γ gleich Null. Bei diesem φ -Werte müssen sich also alle Elektrokapillarkurven schneiden. Aus der Bedingung $E = 0$ bekommen wir für $\varphi_{\max}$ die Gleichung:

$$\varphi_{\max} - \varphi_0 = kc'(\varphi_N - \varphi_0),$$

woraus nach (13) die Beziehung folgt:

$$(\varphi_{\max} - \varphi_0) e^{\frac{A}{RT}(\varphi_{\max} - \varphi_0)} = k(\varphi_N - \varphi_0) c e^{\frac{W_0}{RT}}. \quad (14)$$

Setzt man $\varphi_{\max}$ gleich φ_1 , so wird die linke Seite dieser Gleichung gleich $\frac{W_0}{A} e^{\frac{W_0}{RT}}$; ist also c kleiner als $\frac{W_0}{A(\varphi_N - \varphi_0)k}$, so ist $\varphi_{\max}$ kleiner als φ_1 und umgekehrt. Im ersteren Falle wird also Γ im Maximum positiv sein, im zweiten negativ, und da die Beziehung besteht:

$$\frac{c}{RT} \frac{\partial \gamma_{\max}}{\partial c} = -\Gamma,$$

so wird der Wert von $\gamma_{\max}$ bei wachsendem c fallen, solange c kleiner als $\frac{W_0}{A(\varphi_N - \varphi_0)k}$ ist, um dann wieder zu steigen. Die gegenseitige Lage der Kurven, wie sie durch Fig. 1 dargestellt wird, kann also auf Grund dieser Theorie trotz der vielen Vereinfachungen in den wesentlichen Zügen richtig wiedergegeben werden. Um einen näheren Einblick in die Gestalt der Kurven zu gewinnen, wollen wir die zuletzt gemachten Annahmen fallen lassen und auf Gleichung (12) zurückgreifen. Aus dieser folgt:

$$c' = f(\mu - A\varphi), \quad (15)$$

wo f eine beliebige Funktion ist, und nach (10) und (7a):

$$\begin{aligned} \Gamma &= f(\mu - A\varphi)\delta - c\delta, \\ \Delta &= \int_{-\infty}^{\mu} \delta c d\mu - \int_{-\infty}^{\mu} f(\mu - A\varphi) d\mu = \Delta_l + F(\mu - A\varphi), \end{aligned} \quad (16)$$

wo die Grössen Δ und Δ_l die frühere Bedeutung haben, denn für genügend hohe φ -Werte ist c' nach (15) gleich Null und Δ wird gleich Δ_l . Bezeichnen wir mit Δ' die Grösse $\Delta - \Delta_l$ und führen wir die Aktivität des $Tl a_2$ statt μ ein, so folgt aus (16):

$$\Delta' = F(RT \ln a_2 - A\varphi). \quad (17)$$

Sind nun a'_2 und φ' , a''_2 und φ'' zwei Paare von a_2 - und φ -Werten, die demselben Δ' -Werte entsprechen, so folgt aus (17):

$$\frac{a'_2}{a''_2} = e^{\frac{A(\varphi' - \varphi'')}{RT}}. \quad (18)$$

Gleichung (18) erlaubt bei geeigneter Wahl der Konstante A aus einer Δ' , φ -Kurve alle übrigen Δ' , φ -Kurven zu berechnen; da die Δ_l -Werte bekannt oder aus der Beziehung $\Delta_l = \text{const} \lg a_1$ berechenbar sind, so kann man auf diese Weise aus einer Δ , φ -Kurve mit Hilfe von zwei Konstanten alle Δ -Werte, und wenn man die Kurve für Hg als bekannt voraussetzt, auch alle γ -Werte berechnen und mit den beobachteten γ -Werten vergleichen. Wir haben diese Rechnung durch-

geführt, wollen aber hier Gleichung (18) lieber unmittelbar an den beobachteten $\mathcal{A}'$ -Werten prüfen, da auf diese Weise die Grenzen der Anwendbarkeit der vereinfachten Theorie deutlicher zutage treten.

In der Tabelle 5 sind die Grössen $\frac{a'_2}{a''_2}$ angeführt, die verschiedenen φ'' -Werten entsprechen, wobei φ' immer gleich 0.7 war. Die Grösse des Verhältnisses $\frac{a'_2}{a''_2}$ wurde graphisch aus den $\mathcal{A}'$, a_2 -Kurven berechnet, die für φ gleich 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 und 1.1 aufgezeichnet wurden. Die Rechnung wurde immer für den grössten $\mathcal{A}'$ -Wert ausgeführt, den die $\mathcal{A}'$, a_2 -Kurve für φ gleich φ'' mit der Kurve für $\varphi = 0.7$ gemeinsam hatte. Übrigens hängt das Verhältnis $\frac{a'_2}{a''_2}$ von der Wahl des $\mathcal{A}'$ -Wertes nicht sehr stark ab. Die für die Aufzeichnung der $\mathcal{A}'$, a_2 -Kurven notwendigen a_2 -Werte sind in der Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 5.

φ''	$\mathcal{A}'$	a''_2	a'_2	$\frac{a'_2}{a''_2}$	$\left(\frac{a''_2}{a'_2}\right)^{\frac{1}{10(\varphi''-0.7)}}$
0.6	27.0	0.037	0.294	0.126	8
0.8	15.4	0.294	0.104	2.8	2.8
0.9	9.8	0.294	0.047	6.2	2.5
1.0	6.0	0.294	0.019	15.5	2.5
1.1	3.9	0.294	0.0084	35	2.4

Die Zahlen der letzten Reihe sollten nach (18) konstant sein (gleich $e^{\frac{A}{10 \cdot 300 \cdot RT}}$)¹⁾. Wie ersichtlich, trifft dies für φ'' -Werte, die 0.7 übersteigen, angenähert zu. Für $\varphi'' = 0.6$ bekommt man aber einen

¹⁾ Aus den Zahlen der letzten Vertikalreihe kann man die Grösse $\varphi_N - \varphi_0$ berechnen. Setzt man $e^{\frac{A}{10 \cdot 300 \cdot RT}}$ gleich 2.8, $\delta = 6.1 \cdot 10^{-8}$, $K = 17.5$ (Molekularvolumen von Tl in Amalgamen nach RICHARDS und DANIELS, loc. cit.) und C gleich 20 Mikrofarad/cm², so findet man für die Grösse $\varphi_N - \varphi_0$ den auffallend hohen Wert von 4 Volt. Aber auch auf eine andere Weise gelangt man zu ähnlichen Werten. Für das 10%ige Amalgam ist nämlich im Maximum I nahezu Null, sogar etwas negativ. Die Oberflächenschicht enthält also rund 10% Tl , die Verschiebung des Maximums ist gleich 0.32 Volt; rechnet man auf 100% um, so bekommt man für $\varphi_N - \varphi_0$ 3.2 Volt. Würde man aber annehmen, dass Tl in der Oberflächenschicht in Form einer Verbindung mit Hg , z. B. Tl_2Hg_5 enthalten ist, so käme man in beiden Fällen zu plausibleren Werten von $\varphi_N - \varphi_0$ von der Grössenordnung 1 Volt.

viel zu grossen Wert. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch das Tl steigt in diesem Gebiete bei Verminderung des φ -Wertes viel schneller an, als man es nach der Theorie erwarten sollte. Formal könnte man diese Erscheinung deuten, wenn man annehmen würde, dass der Wert der Kapazität C bei kleineren φ -Werten stark ansteigt. Bekanntlich beobachtet man auch im Falle der Elektrokapillarkurven des Quecksilbers ein starkes Ansteigen der Kapazität der Doppelschicht, wenn man sich dem anodischen Ende der Kurve nähert. Es ist möglich, dass wir in unserem Falle einen analogen Vorgang vor uns haben. Zusammenfassend können wir sagen, dass die skizzierte Theorie die Lage und Gestalt der Elektrokapillarkurven der Amalgame, deren Tl -Gehalt 10% nicht übersteigt, mit genügender Annäherung wiederzugeben vermag, wenn man von den an das anodische Ende grenzenden Teilen der Kurven absieht.

Aus Gleichung (4) lassen sich, wenn man die Glieder $\Gamma_i d\mu_i$ berücksichtigt, Reziprozitätsbeziehungen ableiten, welche die gegenseitige Beeinflussung der Adsorption von Tl und von kapillaraktiven Stoffen aus der Lösung zu deuten erlauben; man bekommt nämlich ($\Gamma_{Hg} = 0$)¹⁾:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{Tl}}{\partial \mu_i} \right)_{\varphi, \mu_{Tl}} = \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial \mu_{Tl}} \right)_{\varphi, \mu_i} \quad (19)$$

Aus Gleichung (19) lässt sich der Schluss ziehen, dass Stoffe wie $CS(NH_2)_2$ oder KJ , deren Adsorption durch eine positive Ladung der Oberfläche begünstigt wird (Verschiebung des Maximums nach rechts), ihrerseits die Adsorption von Tl bei konstantem φ begünstigen müssen. Dagegen müssen Stoffe, wie Isoamylalkohol, die das Maximum nach links verschieben, die Adsorption von Tl herabsetzen. Die Lage der Schnittpunkte der Amalgamkurven mit der Hg -Kurve in Lösungen verschiedener Zusammensetzung (Fig. 1, 2 und 3) stimmt mit diesem Schlusse vollkommen überein. Für die Aufstellung einer genaueren Theorie, die auch die exakte Bestimmung der Lage von $\varphi_{\max}$ in verschiedenen Lösungen erlauben würde, reicht das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht aus.

Ausser den Tl -Amalgamen haben wir auch verschiedene Amalgame einer $Pb + Sn + Bi$ -Legierung untersucht und in Übereinstimmung mit GOUY auch in diesem Falle eine merkliche Verschiebung des Maximums in der Richtung höherer φ -Werte konstatiert. Die Resultate dieser Untersuchungen sollen demnächst veröffentlicht werden.

1) Vgl. auch CASSEL, loc. cit.

Stellt man diese Tatsachen mit den Beobachtungen, die mit leicht schmelzbaren Legierungen gemacht worden sind und mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen über Gallium zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, dass diese Verschiebung als eine allgemeine Erscheinung betrachtet werden muss, und dass das kapillarelektische Maximum unedler Metalle wahrscheinlich immer bei höheren φ -Werten liegt, als das Maximum des Quecksilbers. Daraus folgt, dass ein Teil der EMK von Ketten, die nach der Art der DANIELLSchen Kette zusammengesetzt sind, durch Potentialsprünge bedingt sein muss, die den Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Metallen im Vakuum vollkommen analog sind.

Zusammenfassung.

Das Maximum der Elektrokapillarkurven von verschiedenen konzentrierten *Tl*-Amalgamen ist im Vergleich mit dem Maximum der Quecksilberkurve in der Richtung stärkerer kathodischer Polarisationen verschoben. Die Verschiebung erreicht in norm. Na_2SO_4 für ein 41.5%iges Amalgam den Wert 0.45 Volt. Der Wert der maximalen Oberflächenspannung sinkt zunächst bei wachsendem *Tl*-Gehalt, geht dann durch ein Minimum und fängt an zu steigen. Die Elektrokapillarkurven der Amalgame werden durch die Konzentration des Elektrolyten und die Anwesenheit von kapillaraktiven Stoffen in der Lösung auf ähnliche Weise beeinflusst, wie die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers. Die Anwendung der GIBBSschen Gleichung auf die Adsorption von *Tl* an der Trennungsfläche Amalgam|Lösung führt zu dem Schlusse, dass die adsorbierte Menge von *Tl* eine Funktion der P.D. zwischen Lösung und Amalgam φ ist. Bei genügend kleinen Werten dieser P.D. wird das *Tl* positiv adsorbiert, wobei eine Unterscheidung zwischen der Adsorption des *Tl*-Ions und des *Tl*-Metalls nicht möglich ist. Bei grösseren φ -Werten geht die Adsorption in eine negative über. Bei genügend hohen kathodischen Polarisationen beobachtet man im Falle der Amalgame, deren *Tl*-Gehalt 10% nicht übersteigt, eine negative *Tl*-Adsorption von einer Grösse, die auf die Existenz einer $6.1 \cdot 10^{-8}$ cm dicken *Tl*-freien Schicht an der Amalgamoberfläche hinweist.