

KAPILLARELEKTRISCHE ERSCHEINUNGEN UND BENETZUNG VON METALLEN DURCH ELEKTROLYTLÖSUNGEN. I.

A. Frumkin, A. Gorodetskaja, B. Kabanow und N. Nekrassow.

(Eingegangen am 2 Februar 1932).

Zusammenhang zwischen der Potentialdifferenz Lösung/Quecksilber und dem Randwinkel an den 3-Phasengrenzlinien wässrige Lösung/Quecksilber/Gas und wässrige Lösung/Quecksilber/Oel. Adsorbierte Schicht an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Gasblase. Anwendbarkeit der Neumann'schen Beziehung. Zusammenhänge mit dem Flotationsproblem. Randwinkelmessungen an Silber und Bleisulfid.

Einzelne Beobachtungen über die Grösse des Randwinkels an der 3-Phasengrenzlinie Metall/Lösung/Gas und dessen Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metalls sind mehrfach gemacht worden, systematische Untersuchungen auf diesem Gebiete liegen aber nur in beschränkter Zahl vor. Nach Carver und Hovorka¹ wäre die Benetzung fester Metalle durch Wasser vollständig, da die kapillare Steighöhe in einem Metallrohr denselben Wert hat, wie in einem Glasrohr. Die Ausbreitung von verschiedenen Flüssigkeiten auf Quecksilber hat besondere Beachtung gefunden, die Messungen² lassen aber keine Schlüsse über den Gleichgewichtswert des Randwinkels ziehen, da keine Sorge dafür getragen wurde, den unbenetzten Anteil der Hg-Oberfläche mit dem gesättigten Dampf der entsprechenden Flüssigkeit in Gleichgewicht zu bringen.

Die Benetzung hängt bekanntlich mit dem Werte der Grenzflächenspannung Metall/Flüssigkeit zusammen. Im Falle von Quecksilber liegt in dieser Richtung wertvolles Beobachtungs-

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1325 (1925).

² Vergl. z. B. Burdon und Oliphant. Trans. Far. Soc. **23**, 205 (1927); Burdon, Proc. Phys. Soc. **38**, Feb. 1926; Harkins und Feldman, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2680 (1922).

material vor,¹ auf das wir zum Teil weiter unten noch eingehen wollen. Die einzige Untersuchung, welche direkte systematische Messungen des Randwinkels an der Grenze Metall/Lösung bringt, ist die von Möller;² in den Arbeiten von Möller wird auch die Frage des Zusammenhangs zwischen Randwinkel und Überspannung eingehend erörtert. Was das eigentliche Randwinkelproblem anbetrifft, so kommt Möller zu folgenden Schlüssen:

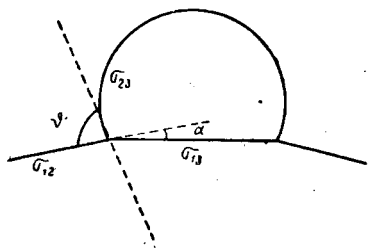


Fig. 1.

Beziehung (Neumann'sches Dreieck)

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} \quad (1)$$

erklärt, wo σ_{12} , σ_{13} und σ_{23} die Grenzflächenspannungen an den Trennungsf lächen Metall/Lösung, Metall/Gas und Lösung/Gas bedeuten. Wird die Potentialdifferenz Metall/Lösung verändert, so bleiben nach Möller die Grössen σ_{13} und σ_{23} konstant, σ_{12} ändert sich aber gemäss der kapillarelektrischen Beziehung und dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht ein Maximum des Randwinkels θ . Letzterer liegt nach Möller für alle untersuchten Metalle (*Hg*, *Ag*, *Ni*, *Cu*) bei demselben Potentialwerte $\varphi = -0,38$ gegen eine Dezinormalwasserstoffelektrode gemessen (Bezeichnungen von Möller), vorausgesetzt, dass die Lösung keine komplexsalzbildenden Stoffe enthält, durch deren Anwesenheit das Maximum in der Richtung positiver φ -Werte verschoben wird. Möller nimmt an, dass seine Resultate die klassische Theorie der Elektrokapillarität bestätigen und in diesem Sinne wird die

¹ Harkins und Grafton. Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2534 (1920); Harkins und Ewing, *ibid.*, 2539; Gony, Ann. chim. et phys. (8) **9**, 75 (1906).

² Ann. Phys. (4) **27**, 665 (1908); Z. physikal Chem. **65**, 226 (1908).

Möller'sche Arbeit in vielen Lehrbüchern zitiert. Da das Potential der Dezinormalwasserstoffelektrode um ca. 0,35 V. kathodischer ist, als das der Normal-Kalomelektrode, so nahm der eine von uns¹ an, dass der Möller'sche Nullpunkt um $0,35 + 0,38 = 0,73$ V. kathodischer als das Potential der Normalkalomelektrode liegt, was wir durch die Beziehung $\varphi_{\max} = 0,73$ ausdrücken wollen. In der zitierten Arbeit wird dabei bemerkt, dass dieser Wert von dem für *Hg* mittels eines Kapillarelektrometers bestimmten (ca. 0,50) merklich verschieden ist. Bei näherer Betrachtung der Abhandlung von Möller ergab es sich aber, dass die hier angeführte Umrechnung scheinbar nicht richtig ist, und dass es mit der Übereinstimmung zwischen dem Möller'schen und dem gewöhnlichen kapillarelekttrischen Maximum noch viel schlimmer steht. Die Grösse φ bedeutet nämlich bei Möller die Überspannung, geht also mit der Potentialdifferenz Lösung/Metall und nicht mit der Potentialdifferenz Metall/Lösung parallel; ein negativer Wert entspricht daher nicht einer kathodischen, sondern einer anodischen Polarisation. Diese Deutung stimmt auch mit den Angaben von Möller über die Verschiebung der Lage des Maximums in Gegenwart von komplexsalzbildenden Elektrolyten überein, da in letzterem Falle die $\varphi_{\max}$ Werte nach Möller positiv werden. Das unverschobene Maximum sollte also nach Möller um etwa $0,38 - 0,35 = 0,03$ anodischer als das Potential der Normalkalomelektrode liegen. Wir möchten hier gleich hervorheben, dass dieser Schluss sicherlich nicht den reellen Verhältnissen entspricht und dass es sich hier um irgendeinen Fehler in der Wiedergabe der Beobachtungsergebnisse handeln muss, denn in Wirklichkeit (s.w.u.) stimmt im Falle einer *Hg*-Oberfläche das Maximum des Randwinkels mit dem mittels eines Kapillarelektrometers bestimmten Maximum der Oberflächenspannung ziemlich gut überein, liegt also in der Nähe von $\varphi = 0,5$ V.² Von einer weiteren Diskussion dieser Frage

¹ Frumkin. Erg. d. ex. Naturwiss. 7, 270 (1928).

² Mit φ bezeichnen wir im folgenden stets die gegen eine Normalkalomelektrode gemessene kathodische Polarisation. Ein Anwachs von φ bedeutet also ein Anwachsen der P. D. Lösung/Metall.

müssen wir mangels geeigneter Anhaltspunkte absehen. Unser Interesse für dieses Problem wurde zunächst durch die Angabe angeregt, wonach das Maximum des Randwinkels für alle Metalle bei demselben Potentialwerte liegt. In einer Reihe von Arbeiten aus unserem Laboratorium¹ wurde nämlich gezeigt, dass die Lage des Nullpunktes der Ladung, welcher dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht, eine durchaus individuelle, von der Natur der festen Phase stark abhängige Grösse ist. Dieser Schluss, welcher die bekannte Diskrepanz zwischen den B e n n e w i t z - B i l i t t e r'schen und den N e r n s t - O s t w a l d'schen Nullpunkten erklärt, steht in direktem Widerspruch zum Befund von M ö l l e r und es schien uns daher zweckmässig letzteren nachzuprüfen. Die Untersuchung des Randwinkels an der Grenze Metall/Lösung ist ausserdem auch wegen des Zusammenhanges mit dem Flotationsproblem und mit der Frage der Blasenentwicklung bei der Elektrolyse interessant. Beachtenswerte Zusammenhänge zwischen Randwinkel und Adsorption von gelösten Substanzen sind in letzter Zeit von R e h b i n d e r aufgestellt worden;² seine Beobachtungen beziehen sich aber zum grössten Teil auf nicht metallische Oberflächen. Im Falle von Metallen können die Messungen bei verschiedenen Polarisierungen ausgeführt werden, was eine grössere Mannigfaltigkeit von Adsorptionsbedingungen ergibt. Die Arbeit soll späterhin in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Methodik. Anorganische Elektrolyte.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Randwinkelmessungen Resultate ergeben, welche in bezug auf die Lage des Maximums mit denen der direkten Bestimmung der Grenzflächenspannung vergleichbar sind, schien es uns zweckmässig, zunächst

¹ Frumkin und Gorodetzkaia, Z. physikal. Chem. 136, 215, 451 (1928); Frumkin und Cirves. Journ. physic. Chem. 34, 74 (1930); Frumkin, Coll. Symp. Ann. 89 (1930); Bruns und Frumkin, Z. physikal. Chem. (A) 141, 155 (1929); Proskurnin und Frumkin, ib. 155, 29 (1931).

² Journal f. phys. Chem. (russ.) 1., 553 (1930); T a u b m a n n, ibid. 563.

das Verhalten einer Hg -Oberfläche eingehend zu untersuchen. Die Methodik schloss sich mit einigen Abänderungen der von Möller an (Fig. 2). Lösung und Quecksilber kamen nur mit Glas in Berührung, so dass die Möglichkeit von Verunreinigungen stark herabgesetzt war. Die Hg -Oberfläche wurde mit Hilfe des Rohres E innerhalb der Versuchslösung selbst erzeugt. Vorversuche zeigten, dass es für die Resultate der Messungen vollständig belanglos ist, ob die Blase elektrolytisch entwickelt, oder auf die Hg -Oberfläche mechanisch aufgesetzt wurde. Auch konnten wir keine ausgeprägten Unterschiede zwischen dem Verhalten von Wasserstoff- und von Luftblasen feststellen. Die eigentlichen Messungen wurden mit mechanisch aufgesetzten Wasserstoffblasen ausgeführt; reiner elektrolytischer Wasserstoff perlte durch das Kapillarrohr g , dessen Ende in die Hg -Oberfläche gedrückt werden konnte. Bringt man die Hg -Oberfläche auf ein Potential, welches einem grossen Randwinkel entspricht, so bleiben die Wasserstoffblasen an der Hg -Oberfläche leicht kleben.

Die Grösse des Randwinkels ϑ wurde subjektiv mittels eines horizontalen Mikroskops mit Fadenkreuz abgelesen, welches mit einem in Grade geteilten Kreise versehen war; die Ablesung erfolgte durch ein Deckgläschen, welches auf die Aussenseite des Gefässes mit Wasser aufgeklebt worden war. In einigen wenigen Fällen wurden auch photographische Aufnahmen der Blasen gemacht und dann ausgemessen. Wenn eine Blase auf die Oberfläche gebracht wird, nimmt der Randwinkel ganz allmählich zu, bis er einen Endwert erreicht, der sich bei gegebener

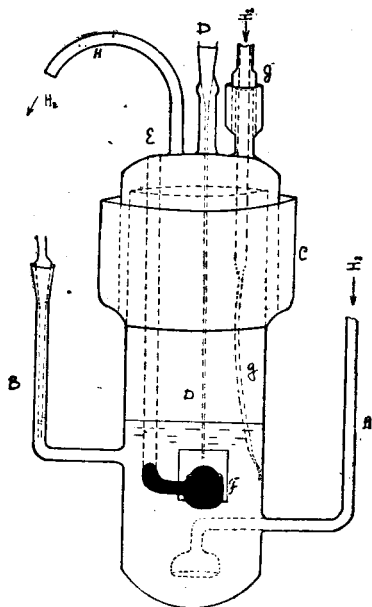


Fig. 2.

Polarisation stundenlang praktisch nicht mehr ändert.¹ Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt desto rascher, je kleiner die Blase ist (Fig. 3); die eigentlichen Messungen wurden mit Blasen ausgeführt, deren Durchmesser um 0,2 mm lag (0,1—0,3). Enthielt die Lösung keine kapillaraktiven Substanzen, so konnte man bei dieser Blasengrösse den Endwert des Randwinkels nach etwa 20 Min. ablesen.

Das Potential der *Hg*-Oberfläche wurde in der bei Polarisationsmessungen üblichen Weise direkt bestimmt; die Ver-

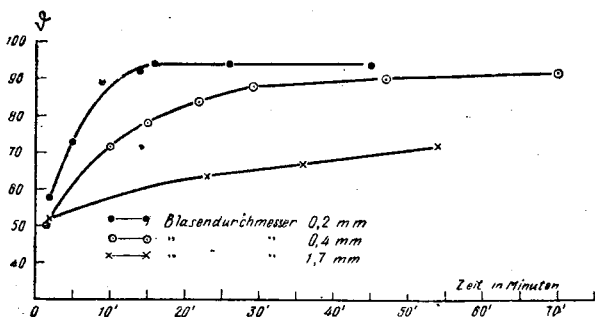


Fig. 3. Änderung des Randwinkels mit der Zeit.

bindung mit der Bezugselektrode wurde durch das Kapillarrohr *DD* hergestellt. Die polarisierende Spannung wurde an die *Hg*-Oberfläche und an eine Hilfselektrode (*Hg* in Na_2SO_4 ges. mit Hg_2SO_4) angelegt, welche mit der Lösung im Messgefäße durch das Heberrohr *B* kommunizierte. Das ganze System war durch den Quecksilberschluss *C* von der äusseren Atmosphäre abgeschlossen; vor dem Beginn der Mes-

¹ Diese Betrachtungen gelten nicht mehr im Falle von Lösungen, welche kapillaraktive organische Substanzen enthalten. In Lösungen dieser Art geht der Randwinkel öfters zuerst durch ein Maximum, um dann wieder abzufallen. Dieses könnte dadurch bedingt sein, dass in der Trennungsschicht Quecksilber/Blase die kapillaraktive Substanz sich zunächst aus den beiden adsorbierten Schichten *Hg*/Lösung und Lösung/Gas in einer Menge anreichert, welche über der Gleichgewichtskonzentration liegt, wodurch ein zu niedriger Wert der Grenzflächenspannung *Hg*/Blase bedingt wird. In anderen Fällen werden auch periodische Schwankungen des Randwinkels beobachtet. Einzelheiten darüber sollen in einer späteren Abhandlung veröffentlicht werden.

sungen wurde Wasserstoff bis zur vollständigen Sättigung der Lösung durch das Rohr A eingeleitet.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Randwinkelmessungen bei weitem nicht die Genauigkeit von kapillarelektischen Messungen erreichen. Zu verschiedenen Zeiten aufgenommene Randwinkelwerte differierten öfters um einige Grade, ohne dass sich ein Grund dafür angeben liesse, insbesondere wenn es sich um Punkte auf dem kathodischen und anodischen Ende der Elektrokapillarkurve handelt. Am

besten lassen sich die Messungen in der Nähe des Maximums und im oberen Teile des kathodischen As-

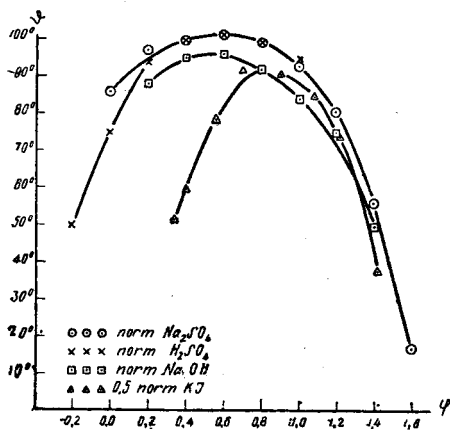


Fig. 4. Randwinkel-Polarisationskurven wässriger Elektrolyte.

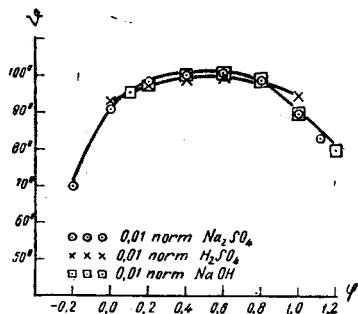


Fig. 5. Randwinkel-Polarisationskurven wässriger Elektrolyte.

tes ausführen, wo die Reproduzierbarkeit etwa ein Grad erreicht. Einige Kurven, die auf diese Weise aufgenommen wurden, sind in Fig. 4 und 5 gezeigt. Die Maximumwerte des Randwinkels entsprechen folgenden Polarisationen, welche mit einer Genauigkeit von etwa 0,03 Volt angegeben werden können:

Tabelle I

Elektrolyt	Maximum des Randwinkels	Maximum der Elektrokapillarkurve
norm. Na_2SO_4	0,56	0,48
norm. H_2SO_4	0,58	0,52
norm. NaOH	0,52	0,47
0,5 norm. KJ	0,83	0,80
0,01 norm. Na_2SO_4	0,48	0,51
0,01 norm. H_2SO_4	0,53	0,49
0,01 norm. NaOH	0,48	0,49

In normalen Lösungen besteht eine Verschiebung des Maximums des Randwinkels gegenüber dem kapillarelektischen, in der Richtung stärkerer kathodischer Polarisationen, welche die Fehlergrenzen der Messungen übersteigt. Diese ist aber nicht gross, und in erster Näherung kann man annehmen, dass die Randwinkelmessungen die Lage des Maximums richtig angeben. Um die beobachteten Randwinkel-Polarisationskurven quantitativ auszuwerten, ist es am zweckmässigsten, aus den Versuchsergebnissen die Grösse der Grenzflächenspannung Hg/Dampf (Hg/Blase) zu berechnen, welche wir mit σ_{13} bezeichnen wollen.

Die Berechnung der Grösse σ_{13} erfolgt durch Anwendung der Neumann'schen Dreiecksbeziehung. Vor kurzem wurde die Gültigkeit derselben von Lyons¹ auf Grund von Randwinkelmessungen an der Dreiphasengrenzlinie Wasser/organische Flüssigkeit/Luft angezweifelt; es scheint uns aber, dass die mathematische Ableitung dieser Beziehung in der klassischen Theorie der Kapillarität fehlerfrei ist und dass die von Lyons beobachteten Unstimmigkeiten einen anderen Grund haben müssen.² Dagegen hat N. Fuchs³ in einigen Fällen eine sehr gute Bestätigung des Neumann'schen Satzes konstatiert. Wir wollen weiter unten auf diesen Umstand noch zurückkommen. Die Berechnung der Grösse σ_{13} kann aber nicht einfach nach Gl. (I) erfolgen, sondern es muss noch der Einfluss der senkrecht zur Hg -Oberfläche stehenden Komponente der Spannung σ_{23} berücksichtigt werden, worauf uns Dr. Fuchs freundlichst aufmerksam gemacht hat. Zu diesem Zwecke wurde folgende Näherungsformel abgeleitet (Fig. 1).

Die Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$\begin{aligned}\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta &= \sigma_{13} \cos \alpha \\ \sigma_{13} \sin \alpha &= \sigma_{23} \sin \vartheta\end{aligned}$$

¹ Journ. chem. Soc. 623 (1930).

² In einigen Fällen müssen sie zum Teil darauf beruhen, dass Lyons die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch die Dämpfe der organischen Flüssigkeit nicht berücksichtigt. Ob dieser Umstand genügt, um die gesamten beobachteten Abweichungen zu erklären, ist allerdings unsicher.

³ Koll. Zeitschr. 52, 62 (1930). Vergl. auch Coghill und Anderson. Technic. Papers Bur. of Mines 262 (1923).

Folglich erhält man, indem man die Reihenentwicklung beim zweiten Gliede abbricht

$$\sigma_{13} \left(1 - \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{\sigma_{13}^2} \right)^{1/2} = \sigma_{13} - \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{2\sigma_{13}} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta;$$

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta + \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{2\sigma_{13}} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta +$$

$$+ \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2 \vartheta}{2(\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta)} \quad (2)$$

Die Grösse des Zusatzgliedes in Gl. (2) übersteigt übrigens nicht 6,5 abs. Einh., so dass die angebrachte Korrektur nicht sehr ins Gewicht fällt.

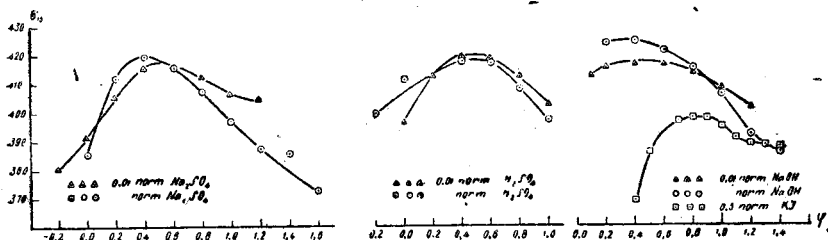


Fig. 6. Die Grenzflächenspannung Quecksilber/Blase in Lösungen anorganischer Elektrolyte.

Bei der Berechnung von σ_{13} nach (2) müssen ausser ϑ noch die Grössen σ_{12} und σ_{23} bekannt sein; erstere wurde mittels eines Kapillarelektrometers direkt gemessen, letztere den International Critical Tables entnommen. Die Resultate einer Berechnung dieser Art sind für einige Fälle in Fig. 6 angegeben. Aus den Kurven der Fig. 6 ist folgendes zu entnehmen:

1. Die Grenzflächenspannung an der Trennungsfläche Hg/Gas σ_{13} ist keine Konstante, wie dies Möller angenommen hat, sondern durchläuft bei steigender Polarisierung eine regelrechte Elektrokapillarkurve, welche allerdings merklich flacher als die gewöhnliche Elektrokapillarkurve (σ_{12} , φ -Kurve) ist. Würden σ_{12} und σ_{13} in gleicher Masse auf eine Veränderung von φ reagieren, so müsste der Randwinkel ϑ nach (1) konstant bleiben, was nicht der Fall ist: die beobachtete Änderung

von θ ist aber nur etwa halb so gross, als sie es sein sollte, falls σ_{13} eine Konstante wäre, d. h. die Trennungsfläche Hg /Dampf unpolarisierbar wäre. Das Maximum der σ_{13} , φ -Kurven liegt in den 0,01 norm. Lösungen zwischen 0,45 und 0,5, also ungefähr dort, wo auch das Maximum der σ_{12} , φ -Kurven beobachtet wird. In norm. Lösungen kapillarinaktiver Elektrolyte ist das σ_{13} -Maximum im Vergleiche mit dem σ_{12} -Maximum etwas in der Richtung kleinerer φ -Werte verschoben ($\varphi = 0,35$ in norm. $NaOH$, $\varphi = 0,4$ in norm. Na_2SO_4 und $\varphi = 0,45$ in norm. H_2SO_4).

2. Der Maximalwert der Grenzflächenspannung Hg /Dampf, aus den Angaben für 0,01 norm. Elektrolytlösungen berechnet ist 418—419 abs. Einh. gleich, also sehr viel kleiner als die Oberflächenspannung von Hg im Vakuum (476 nach Harkins und Ewing, loc. cit.). Einige Randwinkelmessungen, welche mit 0,001 norm. H_2SO_4 ausgeführt wurden, führten zu demselben Werte von σ_{13} im Maximum der Kurve; man kann also annehmen, dass dieser von dem Elektrolytgehalt der Lösung nicht mehr beeinflusst wird.

3. Bei steigender Salzkonzentration beobachtet man im Falle von $NaOH$ und Na_2SO_4 ein Anwachsen des Maximalwertes von σ_{13} , genau so wie dieses im Falle von Na_2SO_4 auch für die σ_{12} -Werte bekannt ist. In norm. Na_2SO_4 ist $\sigma_{13\max} = 420$, in norm. $NaOH = 425$, in norm. $H_2SO_4 = 418$. Bei noch stärkerer Vergrösserung der Konzentration fallen die σ_{13} -Werte aber wieder ab; so ist in einer 14 norm. $NaOH$ Lösung $\sigma_{13\max}$ gleich 410, in einer 7 norm. gleich 417.

4. In KJ Lösungen zeigt die σ_{13} , φ -Kurve dieselben Eigentümlichkeiten wie die entsprechende Elektrokapillarkurve, d. h. Erniedrigung des aufsteigenden Astes und Verschiebung des Maximums in der Richtung höherer φ -Werte.

Prinzipiell wäre es möglich, die Grösse σ_{13} auch direkt zu messen, z. B. durch Bestimmung der Krümmung der Hg -Oberfläche in Berührung mit der Blase; wir fanden aber bis jetzt keinen Weg, um diese Messungen praktisch mit einer genügenden Genauigkeit durchzuführen. Im Falle eines auf der Hg -Oberfläche aufsitzenden Öltröpfchens konnten dagegen entsprechende Messungen wirklich durchgeführt werden, wie weiter unten gezeigt werden soll; es ergab sich dabei eine

befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten σ_{13} -Werten. Es sind auch im Falle einer Gasblase keine Gründe vorhanden, an der Realität der berechneten σ_{13} -Werte zu zweifeln.

Aus dem Verhalten der Grenzflächenspannung Hg /Blase müssen wir schliessen, dass die Hg -Oberfläche von dem mit Wasserdampf gesättigten Gas durch eine adsorbierte Flüssigkeitsschicht getrennt ist, welche auch Ionen aus der Lösung aufnimmt. Nimmt man an, dass es sich hier um Gleichgewichtszustände handelt, was auch wirklich der Fall zu sein scheint, so könnte man sich diese Schicht auch durch Adsorption des gesättigten Dampfes entstanden denken. Dass die Ionen des gelösten Salzes praktisch durch die Dampfphase in die adsorbierte Schicht wegen der zu geringen Flüchtigkeit nicht gelangen können, ist dabei belanglos und hindert uns nicht, die Flüssigkeitsschicht, welche die Hg -Oberfläche bedeckt und die Veränderlichkeit der Grösse σ_{13} bestimmt, als die mit dem gesättigten Dampfe der entsprechenden Lösung sich im Gleichgewichte befindende Adsorptionsschicht anzusehen. Aus der naheliegenden Annahme, dass diese Schicht mit der Lösung und dem gesättigten Dampfe im Gleichgewichte steht, ergibt sich auch unmittelbar die Möglichkeit auf diese Schicht die Gibbs'sche Gleichung anzuwenden, wobei den Potentialen der verschiedenen Komponente dieselben Werte zugeschrieben werden müssen, welche sie in der homogenen flüssigen Phase besitzen.

Zunächst wollen wir aber die erhaltenen Resultate mit dem zusammenstellen, was über die Adsorption von H_2O -Dampf an einer Hg -Oberfläche sonst bekannt ist.

Nach Iredale¹ wird Wasserdampf von der Hg -Oberfläche merklich adsorbiert und zwar beträgt die Erniedrigung der Oberflächenspannung bis nahe an den Sättigungspunkt 25 abs. Einheiten; beim Sättigungspunkte fällt die Oberflächenspannung dann schnell auf den sehr kleinen Wert von 368 abs. Einheiten. Iredale nimmt an, dass jetzt die Oberflächenspannung Quecksilber/flüssiges Wasser gemessen wird, was nicht sehr einleuchtend ist; es wäre wohl nahelie-

¹ Phil. Mag. 48, 182 (1924).

gender anzunehmen, dass es sich hier um die Oberflächenspannung einer mit einer polymolekularen Wasserschicht bedeckten *Hg*-Oberfläche handelt. Der Existenzbereich dieser Schicht müsste in unmittelbarer Nähe des Sättigungspunktes liegen. Der beobachtete Wert der Oberflächenspannung ist aber jedenfalls auffallend niedrig; wenn man auch in Betracht zieht, dass unter den Bedingungen des Iredale'schen Versuches die *Hg*-Oberfläche bis zum Maximum der Elektrokapillarkurve nicht aufgeladen war, so ist die Diskrepanz mit dem von uns berechneten Werte (418) doch zu gross. Cassel und Salditt,¹ welche die Einwirkung von verschiedenen Dämpfen auf die Oberflächenspannung von *Hg* untersucht haben, konnten eine Adsorption des Wasserdampfes nicht feststellen; diese Versuche sind aber bei etwas höherer Temperatur (50°) und nicht bis zum Sättigungspunkt geführt worden; die Autoren halten es für sehr wahrscheinlich, dass in der Nähe des Sättigungspunktes die Ausbildung einer adsorbierten Wasserschicht doch eintritt. Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Kontaktpotentialmessungen von M. Andauer² auf die Ausbreitung einer polarisierbaren Schicht auf einer *Hg*-Oberfläche in Berührung mit einer Elektrolytlösung hindeuten.

Da die Wasserschicht, welche die *Hg*-Oberfläche von der Blase trennt, wie es schon hervorgehoben wurde, auch Ionen der gelösten Elektrolyten enthält, so ist es wahrscheinlich, dass es sich um eine polymolekulare Schicht handelt. Diese Vermutung wird durch den Vergleich der σ_{13} -Werte, welche bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen beobachtet werden, noch bekräftigt.

Zu diesem Zwecke wollen wir auf die Grenzflächenspannung σ_{13} die Gleichung von Gibbs in der Form:

$$d\sigma_{13} = -\Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Gamma_s d\mu_s$$

anwenden: Γ_{H_2O} und Γ_s bedeuten hier die Oberflächendichten von Wasser und Salz, μ_{H_2O} und μ_s die entsprechenden chemischen Potentiale. Es ist dabei belanglos, ob man bei der Bestimmung der Oberflächendichten die Zusammensetzung der

¹ Z. physikal. Chem. (A) 155, 336 (1931).

² Z. physikal. Chem. 138, 357 (1928).

Oberflächenschicht mit der des Dampfes oder der der Lösung vergleicht.¹ Wir wollen den zweiten Weg einschlagen und die Lage der Trennungsfläche so festlegen, dass Γ_{H_2O} gleich Null wird: dann ist $d\sigma_{13} = -\Gamma_s d\mu_s$ und aus dem Anwachsen der Grösse σ_{13} mit steigender Konzentration von Na_2SO_4 und $NaOH$ folgt, dass diese Elektrolyte negativ adsorbiert werden, d. h. ihre Konzentration in der dünnen Schicht ist kleiner, als in der homogenen flüssigen Phase. Nimmt man an, dass die adsorbierte Wasserschicht gar kein gelöstes Salz enthält, so kann aus dieser negativen Adsorption die Dicke der Schicht berechnet werden. Da aber in Wirklichkeit, wie aus der Polarisierbarkeit der Schicht folgt, letztere Voraussetzung sicher nicht zutrifft, so ergibt diese Rechnung nur eine untere Grenze für die Schichtdicke. Auf diese Weise bekommt man, wenn man von den σ_{13} -Werten, welche in 0,01 norm. und norm. Na_2SO_4 beobachtet werden, Gebrauch macht, einen Minimalwert für die Schichtdicke von etwa $0,5 \mu\mu$, während sich aus den $NaOH$ Werten eine etwa $2 \mu\mu$ dicke Schicht berechnen lässt. Wenn auch diesen Daten wegen der Unsicherheit der Randwinkelmessungen keine streng quantitative Bedeutung zukommen kann² so sind sie doch mit der Annahme einer monomolekularen Schicht schwer in Übereinstimmung zu bringen.

¹ Dieses folgt schon daraus, dass für jede homogene Phase die Grösse $C_{H_2O} d\mu_{H_2O} + C_s d\mu_s$ wo C_{H_2O} und C_s die Mengen Wasser und Salz pro cm^3 bedeuten, gleich Null ist.

² Insbesondere ist die viel stärkere Erhöhung der σ_{13} Werte bei steigender Konzentration, welche man in $NaOH$ Lösungen beobachtet (im Vergleich mit Na_2SO_4 Lösungen) sehr merkwürdig und von dem Verhalten von Na_2SO_4 und $NaOH$ an der gewöhnlichen Trennungsfläche Hg /Lösung durchaus verschieden. Aus den Daten von Gouy (Ann. chim. et phys. (7) 29, 145, 1903) folgt nämlich, dass Na_2SO_4 in diesem Falle negativ adsorbiert wird, nicht aber $NaOH$. Wir haben zuerst vermutet, dass die kleineren Randwinkelwerte, die in norm. $NaOH$ beobachtet werden, durch eine Verunreinigung des $NaOH$ bedingt sein könnten, welche die Grenzflächenspannung σ_{12} erniedrigt. Versuche mit Alkali, welches im Laboratorium aus metallischem Na und aus Na -Amalgam eigens hergestellt wurde, zeigten aber, dass dieses nicht der Fall ist. Es ist möglich, dass in einer alkalischen Lösung sich eine dickere Trennungsschicht bildet. Vielleicht besteht da ein Zusammenhang mit der Begünstigung der Schaumbildung durch Alkalien.

Von diesem Standpunkte aus ist die starke Abweichung von der Regel von Antonow interessant, welche im Falle einer *Hg*-Oberfläche beobachtet wird. Nach dieser Regel soll σ_{13} gleich $\sigma_{12} + \sigma_{23}$ sein, woraus sich ein Nullwert des Randwinkels ergibt.¹ Man sollte erwarten, dass in den Fällen, wo in der Nähe des Sättigungspunktes des Dampfes der Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit grösserer Oberflächenspannung sich eine polymolekulare adsorbierte Schicht ausbildet, die Bedingungen für die Anwendbarkeit der Regel von Antonow am ehesten gegeben sein werden. Die Eigenschaften der adsorbierten Flüssigkeitsschicht sollten sich nämlich bei einer Dicke von mehreren Molekülen den Eigenschaften einer unendlich dicken Schicht stark nähern, woraus unmittelbar folgen würde, dass die Beziehung $\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}$ gelten muss. Es wäre auch naheliegend anzunehmen, dass nach der Ausbildung einer mehr als monomolekularen Schicht das weitere Anwachsen der Schicht kontinuierlich erfolgen wird, d. h. bei der Annäherung an den Sättigungspunkt sollte die adsorbierte Schicht stetig wachsen und dann schliesslich in die neue Phase übergehen. Einem kontinuierlichen Uebergange muss aber unbedingt ein Nullwert des Randwinkels entsprechen. Die andere Möglichkeit ist die eines sprunghaften Ueberganges, bei dem eine Reihe von Zuständen, die zwischen einer noch verhältnismässig dünnen und einer ganz dicken Schicht liegen, labil sind. Dieser Fall liegt bekanntlich z. B. beim Ausbreiten von Oleinsäure auf Wasser vor (vergl. w. u.) und wie aus dem endlichen Werte des Randwinkels folgt, auch bei der Kondensation von Wasserdampf auf Quecksilber. Unerwartet ist aber im letzteren Falle das Resultat, dass die Diskontinuität scheinbar erst nach der Ausbildung einer polymolekularen Schicht auftritt.²

¹ Vergl. Fuchs, loc. cit., dort auch weitere Literaturangaben.

² Im allgemeinen ist es naheliegend anzunehmen, dass bei höheren Temperaturen der stetige Übergang von einer monomolekularen Schicht zur neuen Phase eher auftreten wird, als bei niedrigen, bzw. dass der labile Bereich bei Temperaturerhöhung sich zusammenziehen wird. Es muss daher die Regel von Antonow bei höheren Temperaturen eher zutreffen, d. h. der Randwinkel muss bei Temperaturerhöhung abnehmen. Dies stimmt mit den Resultaten von N. Fuchs überein.

Schiesslich möchten wir noch bemerken, dass die Dicke der Schicht zwischen Quecksilber und Blase wahrscheinlich von der Polarisierung abhängt und zwar in der Weise, dass die Schicht umso dicker wird, je weiter man sich vom Maximum entfernt, da die Ionen der Doppelschicht, die sich dabei ausbildet, Wassermoleküle in die Schicht ziehen müssen.

Während die Kurven der Fig. 4 und 5 sich auf Randwinkelmessungen beziehen, die nach Möglichkeit einem Gleichgewichtszustande entsprechen sollten, haben wir auch einige Messungen möglichst schnell nach dem Aufsetzen der Blase ausgeführt. Die beobachteten ϑ , φ -Kurven sind in diesem Falle viel flacher, als die Gleichgewichtskurven. Das kann zwanglos erklärt werden, wenn man annimmt, dass die Schicht, welche kurz nach dem Aufsetzen der Blase das Quecksilber von dem Dampfe trennt, dicker als die Gleichgewichtsschicht ist und sich in ihren Eigenschaften dem dreidimensionalen Wasser mehr nähert.

Die Grösse des Randwinkels, mit dem eine Gasblase auf einer Metalloberfläche aufsitzt, muss auch für die Grösse der elektrisch entwickelten Gasblasen mitbestimmend sein. Es ist gut bekannt, dass letztere von dem Polarisationszustande der Oberfläche abhängig ist; dieser Umstand wurde aber bis jetzt¹ auf andere Weise, nämlich durch elektrostatische Anziehung oder Abstossung der Blase seitens der Elektrode erklärt. Es scheint uns aber, dass die Kraft, welche das elektrische Feld in der homogenen Flüssigkeit auf die Blase während der Elektrolyse ausübt, viel zu gering ist, und dass diese Ansicht vom Standpunkte der Doppelschichttheorie revidiert werden muss. Eine elektrostatische Anziehung der Blase seitens des Quecksilbers würde sich in dem von uns untersuchten Falle in einer Asymetrie der ϑ , φ -Kurve äussern: eine positive Blase sollte auf dem negativen Aste stärker angezogen werden, als auf dem positiven und vice versa. Erscheinungen dieser Art werden aber nicht beobachtet; auch spricht die Unabhängigkeit des Randwinkels im Maximum der Kurve von der Konzentration im Gebiete der verdünnten Lösungen gegen

¹ Coehn und Neumann. ZS. f. Phys. 20, 54 (1923).

einen Zusammenhang zwischen dem Haften der Blase und deren elektrokinetischem Verhalten. Man muss übrigens in diesem Sinne vielleicht zwischen dem Haften einer Blase, welche schon auf der Metalloberfläche sitzt und der Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und einer in der Flüssigkeit noch frei beweglichen Blase unterscheiden. Wir wollen auf diese Frage in einer späteren Abhandlung noch näher eingehen.

Versuche mit Oeltröpfchen.

Setzt man auf die Trennungsfläche Quecksilber/Lösung einen Tropfen eines organischen Lösungsmittels (im nachfolgenden auch Oel genannt), so beobachtet man bei der Polarisierung der Hg -Oberfläche Erscheinungen, die denen, die im Falle von Gasblasen auftreten, ähneln, aber noch stärker ausgeprägt sind.

Der Randwinkel ändert sich mit der Polarisierung, erreicht ein Maximum im mittleren Teil der Elektrokapillarkurve und fällt auf ganz kleine Werte, wenn man sich genügend stark vom Maximum entfernt. Wenn man also von der in der Kolloidchemie üblichen Terminologie Gebrauch macht, kann man behaupten, dass die Hg -Oberfläche, welche im Maximum der Elektrokapillarkurve stark hydrophob ist, durch elektrische Aufladung bis zu einem beliebigen Grade hydrophil gemacht werden kann. Die Änderung der Benetzbarkeit durch die organische Substanz mit der Polarisierung ist der Änderung der Adsorbierbarkeit von gelösten organischen Molekülen an der Trennungsfläche Hg /Wasser weitgehend analog. Letztere erreicht auch bekanntlich ein Maximum im mittleren Teil der Elektrokapillarkurve und fällt bei starker Ladung der Hg -Oberfläche auf Null.¹ Das Resultat, dass eine ungeladene, bzw. schwach geladene Hg -Oberfläche von organischen Substanzen viel besser als von Wasser benetzt wird, steht im Einklange mit den Werten der Grenzflächenspannungen Hg /Wasser und Hg /organisches Lösungsmittel.

¹ Frumkin. ZS. f. Phys. **35**, 792 (1926); Frumkin und Obrutschewa, Biochem. ZS. **182**, 220 (1927).

so wie mit den Adsorptionsversuchen von Cassel und Salditt,¹ welche gezeigt haben, das Dämpfe organischer Substanzen von Quecksilber viel stärker als Wasser adsorbiert werden. Es wäre sehr interessant zu ermitteln, ob dieser hydrophobe Charakter allen Metalloberflächen im ungeladenen Zustande zukommt.

Die Methodik der Messungen mit Tropfen unterscheidet sich nicht wesentlich von der, welche im Falle von Gasblasen zur Verwendung kam. Die Grösse der Tröpfchen betrug etwa 0,3-0,5 mm. Vorversuche zeigten, dass die Gestalt der θ , φ -Kurven stark davon abhängt, ob man die beiden Phasen vor der eigentlichen Messung miteinander ins Gleichgewicht bringt, oder nicht. Das Oel wurde daher vor jedem Versuche längere Zeit mit der wässerigen Lösung geschüttelt, nach der Trennung der beiden Schichten wurde dann das Gefäss mit der ölgesättigten wässerigen Lösung aufgefüllt und ein Tröpfchen des mit der wässerigen Lösung im Gleichgewicht stehenden Oels auf das Quecksilber gebracht. Die Beweglichkeit der Oeltröpfchen bei der Änderung der Polarisierung war im allgemeinen gut. Die organischen Lösungsmittel wurden nach Möglichkeit von Beimengungen befreit, welche das Quecksilber angreifen konnten. Oktan „normal aus Petroleum“ (von Kahlbaum) wurde zuerst mit *Hg* geschüttelt und abdestilliert. Auf ähnliche Weise wurde auch Dekan (Diisoamyl von Schuchardt) behandelt, es gelang uns aber in diesem Falle nicht, die Reinigung weit genug zu treiben, da auch nach längerem Schütteln mit *Hg* frisches *Hg* in Dekan immer noch dispergiert wurde und sich mit einer schwarzen Haut bedeckte. Den mit Dekan aufgenommenen Kurven kommt daher keine quantitative Bedeutung zu. Phenol wurde unter vermindertem Druck umdestilliert. Capronsäure, Decylalkohol und Toluol waren beste Präparate von Kahlbaum, die nicht weiter gereinigt wurden.

Eine Reihe von θ , φ -Kurven, die auf diese Weise aufgenommen wurden, sind in Fig. 7—9 dargestellt. Die Kurven der Kohlenwasserstoffe, auf die wir zuerst eingehen wollen, unter-

¹ Loc. cit.

scheiden sich merklich von denen der polaren Verbindungen. Als typisches Beispiel der ersten Gruppe wollen wir Oktan in norm. Na_2SO_4 wählen. Aus der beobachteten θ, φ -Kurve und der Elektrokapillarkurve von norm. Na_2SO_4 gesättigt mit Oktan können wir die Elektrokapillarkurve der Trennungsfläche Hg/Oktan nach Gl. (2) berechnen, deren unmittelbare Aufnahme wegen der viel zu kleinen Leitfähigkeit der nicht-

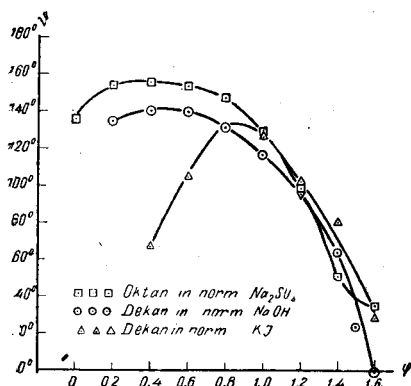


Fig. 7. Randwinkel-Polarisationskurven von Kohlenwasserstoff-Tropfchen.

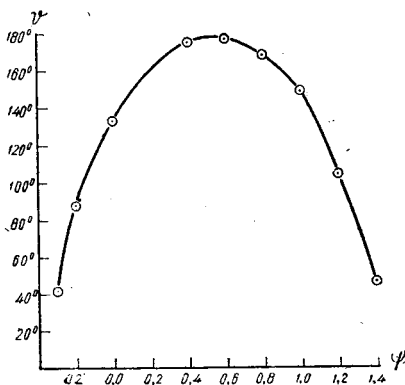


Fig. 8. Randwinkel-Polarisationskurve eines Toluol-Tropfchens in norm. Na_2SO_4 .

wässrigen Phase nicht möglich ist. Der Versuch zeigte, dass in diesem Falle die Elektrokapillarkurve der wässrigen Phase mit der Kurve von norm. Na_2SO_4 welches kein Oktan enthält, identisch ist.¹ Die Grenzflächenspannung norm. Na_2SO_4 Oktan (σ_{23}) wurde nach der Methode des maximalen Tropfendruckes² zu 48,3 abs. Einheiten bei 20° ermittelt, während nach Harkins, Clark und Roberts³ die Grenzflächen-

¹ Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Aufnahme der Elektrokapillarkurve von norm. Na_2SO_4 gesättigt mit Oktan mittels eines Kapillarelektrometers das Adsorptionsgleichgewicht in Bezug auf Oktan wegen der geringen Konzentration des letzteren in der Lösung nicht erreicht wird, so dass die gefundenen σ_{12} -Werte zu hoch liegen. Der Fehler dürfte aber nicht gross sein.

² In der Ausführung von Reh binder. Vergl. Efimow und Reh binder, Biochem. ZS. **211**, 156 (1929); Reh binder, ib. **187**, 19 (1927).

³ Journ. amer. chem. Soc. **42**, 702 (1920).

spannung Wasser/Oktan 50,8 abs. Einheiten gleich ist. Die mit Hilfe dieser Werte berechnete σ_{13} , φ -Kurve ist in Fig. 10 abgebildet. Es ist anzunehmen, dass die äussere Belegung der Doppelschicht an der Trennungsfläche *Hg*/Oktan durch Ionen ausgebildet wird, welche aus der wässerigen Phase eindringen. Die flache Form des absteigenden Astes deutet darauf hin, dass die Kationen in die organische Phase schwerer eindringen als die Anionen. Der aus der σ_{13} , φ -Kurve ermittelte Maximalwert der Grenzflächenspannung *Hg*/Oktan beträgt 383 abs. Einheiten; er liegt etwas höher, als die von Harkins und Ewing¹ gemessene Grenzflächenspannung zwischen *Hg* und trockenem Oktan von 375 abs. Einheiten. Es ist aber zu beachten, dass einerseits die Ausbildung einer Doppelschicht, welche die Grenzflächenspannung erniedrigen könnte, auch im trockenen Oktan nicht ganz ausgeschlossen ist, andererseits aber die σ_{12} -Werte, mit deren Hilfe wir die

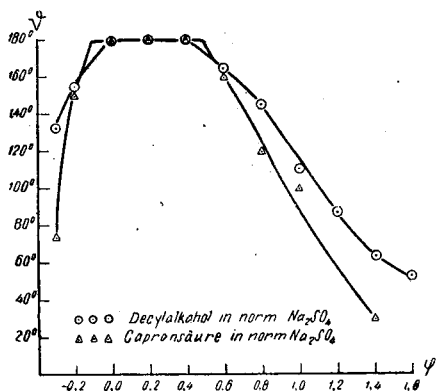


Fig. 9. Randwinkel-Polarisationskurven von Tröpfchen polarer Substanzen.

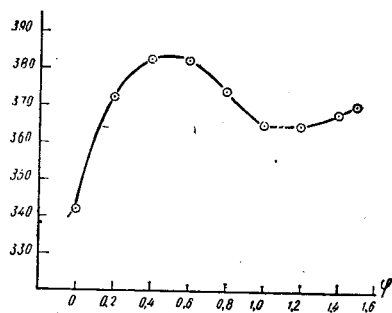


Fig. 10. Die Grenzflächenspannung *Hg*/Oktan im Gleichgewichte mit norm. Na_2SO_4 . (Ordinaten σ_{13}).

σ_{13} -Werte berechnet haben, wahrscheinlich etwas zu hoch sind, wie es oben auseinandergesetzt wurde.

Das Maximum der ϑ , φ -Kurve liegt für Oktan in norm. Na_2SO_4 bei ca 0,44, für Dekan in norm. KJ bei 0,85, fällt also mit dem Maximum der entsprechenden Elektrokapillarkurven

¹ Loc. cit. 2543.

fast zusammen. Aus der Veränderung des Randwinkels eines Oktan-Tropfens kann man also ebenso gut wie im Falle einer Blase die Lage des kapillarelektischen Maximums ermitteln.

Organische Substanzen, welche polare Gruppen enthalten (Fig. 9 und Tabelle II), geben etwas andere θ, φ -Kurven als die Kohlenwasserstoffe. Bei einer bestimmten Polarisierung erreicht der Randwinkel in diesem Falle 180° und der Tropfen zerfliesst. Dabei ist noch zwischen dem Verhalten des Decylalkohols und dem der Capronsäure (auch Nonylsäure zeigt dieselben Erscheinungen) zu unterscheiden. Während der Decylalkoholtropfen, obwohl er ganz flach wird, bei allen Polarisierungen doch noch eine bestimmte Umkreisung zeigt, die im reflektierten Lichte ganz gut sichtbar ist, zerfließen die Säuren vollkommen auf der Hg-Oberfläche und bedecken sie mit einer kontinuierlichen Schicht. Nähert man sich von der kathodischen Seite dem Potentialwerte, bei dem das Zerfließen einsetzt, so wird das Tröpfchen zunächst ganz flach, dann erscheinen auf der Hg-Oberfläche Farben dünner Blättchen und schliesslich wird die Oelschicht unsichtbar. Geht man jetzt wieder zu einer Polarisierung über, welche einem endlichen Randwinkelwert entspricht, so bricht die kontinuierliche Oelschicht und sammelt sich in kleinen Tröpfchen, die allmählich zur Kuppe des Quecksilbermeniskus aufsteigen und zu einem grösseren Tropfen zusammenfliessen. Die Anordnung, welche in unseren Versuchen zum Gebrauche kam, gestattet nicht die Frage zu entscheiden, ob das Zerfließen des Capronsäuretröpfchens bei mittleren Polarisierungen kontinuierlich bis zur monomolekularen Schicht erfolgen kann, oder ob dazwischen doch noch eine Diskontinuität liegt. Im ersten Falle gibt es überhaupt keinen endlichen Gleichgewichtswert des Randwinkels, im letzteren wäre dagegen der Randwinkel im Gleichgewichte gleich $180 - \alpha$, wo α einen bestimmten, wenn auch kleinen Wert hat. Ein kontinuierlicher Übergang von einer monomolekularen Schicht zu einer Volumphase ist bis jetzt noch nie mit Sicherheit beobachtet worden, wenigstens soweit es sich um flüssige Oberflächen handelt.¹ Anzeichen

¹ Bei festen benetzbaren Oberflächen, wie z. B. im Falle von Wasser auf Glas, erfolgt der Übergang von der absorbierten Schicht zur neuen

einer Verdickung der adsorbierten Schicht in der Nähe des Sättigungspunktes im Falle Wasserdampf/Quecksilber liegen in den Versuchen von Iredale vor, die Deutung dieser Resultate ist aber noch unklar. Auch N. Fuchs¹ hält die Ausbildung von polymolekularen Schichten auf gesättigten wässrigen Lösungen organischer Substanzen in einigen Fällen für nicht ausgeschlossen. Jedenfalls erfolgt aber die Ausbreitung von polaren Verbindungen mit langer Kohlenwasserstoffkette auf der Trennungsfläche Wasser/Luft diskontinuierlich und ein beliebig dünnes zusammenhängendes Häutchen ist in diesem Falle nicht stabil, so dass die organische Substanz, welche im Überschuss, gegen eine monomolekulare Schicht vorhanden ist, sich in linsenförmigen Tröpfchen sammelt. Wenn die Verhältnisse an der Trennungsfläche Hg/Lösung in diesem Sinne anders liegen, so muss den polymolekularen Schichten ein bestimmter thermodynamischer Existenzbereich zukommen² und die nach Gibbs aus Grenzflächenspannungen von Lösungen berechneten Dicken der Oberflächenschicht müssen daher in der Nähe des Sättigungspunktes einen Anstieg über den der monomolekularen Schicht entsprechenden Wert zeigen. Tschugunoff hat in der letzten Zeit Messungen der Grenzflächenspannungen am System Capronsäurelösungen/Hg angestellt, welche diesen Schluss in der Tat bestätigen. Erreicht die Konzentration der Lösung z. B. 97% des Wertes, welcher der Sättigung entsprechen würde, so ergibt die Berechnung nach Gibbs Werte, welche einer etwa doppeltmole-

Phase, wenn der Dampfdruck den Sättigungswert erreicht (vergl. Freundlich, Kapillarchemie, S. 233), wohl sicher stetig. Die Verhältnisse liegen aber in diesem Falle infolge der Quellbarkeit der Oberflächenschicht und der Möglichkeit einer Kapillarkondensation wesentlich anders. Zwei- und dreimolekulare Schichten von Fettsäuren auf Gold sind von Lukirsky und Echeistowa (Journ. physik. Chemie (russ.) 1, 353 1930) beschrieben worden. Man weiss aber nicht, ob es sich um Gleichgewichtszustände handelt.

¹ Loc. cit. S. 268.

² Das heisst, jeder bestimmten Dicke der Schicht entspricht eine bestimmte Konzentration der Lösung, die bei grossen Schichtdicken an die Sättigungskonzentrationen sehr nahe heranrückt. Im Sättigungspunkte wird die Dicke der Schicht, welche mit der Lösung im Adsorptionsgleichgewicht steht, unendlich gross.

kularen Schichtdicke entsprechen. Über diese Messungen soll demnächst ausführlich berichtet werden. Wir möchten noch darauf hinweisen, dass im Falle eines kontinuierlichen Überganges von der adsorbierten Schicht zur Volumphase die exakte experimentelle Bestimmung der Grenzflächenspannung einer gesättigten Lösung prinzipiell nicht möglich ist. Die Oberflächenschicht sollte nämlich in einer gesättigten Lösung unendlich dick werden, das Adsorptiongleichgewicht kann also nicht erreicht werden, und zwar schon deshalb, weil die Ausbildung dieser Schicht eine Verarmung der Lösung an der gelösten Substanz in der Nähe der adsorbierenden Oberfläche mit sich bringt und sie ungesättigt macht. Die gemessenen Grenzflächenspannungen σ_{12} werden deshalb etwas über dem Gleichgewichtswerte liegen, welcher aus der Beziehung $(\sigma_{12})_{\text{ges}} = \sigma_{13} + \sigma_{23}$ berechnet werden kann, da in diesem Falle die Regel von Antonow streng gelten muss. Aus den Elektrokapillarkurven der wässerigen Phasen und aus den Kurven der Fig. 9 können auch die Elektrokapillarkurven der Oelphasen berechnet werden. Wegen der geringen Löslichkeit des Decylalkohols in Wasser lässt sich aber die Aufnahme der Elektrokapillarkurve der wässerigen Decylalkohollösung mittels eines Kapillarelektrometers nicht exakt durchführen, wohl aber die Aufnahme der Capronsäurekurve. Da aber die Grenzflächenspannung σ_{23} in diesem Falle klein ist ($\sigma_{23} = 5,2$) sind die σ_{13} -Werte in dem Intervall, in welchem der Randwinkel messbar ist, von den σ_{12} -Werten nur wenig verschieden, so dass man von einer Wiedergabe der berechneten σ_{13} , φ -Kurve hier absehen kann.

Ist die Leitfähigkeit der nichtwässerigen Phase hoch genug, so kann die σ_{13} , φ -Kurve nicht nur berechnet, sondern auch experimentell bestimmt werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Richtigkeit der Berechnung der σ_{13} -Werte mittels der Neumann'schen Beziehung zu prüfen. Da dieser Berechnung eine theoretische Bedeutung zukommt, hielten wir es für lohnend, eine Prüfung dieser Art durchzuführen. Als Untersuchungsobjekt wählten wir Phenol in wässerigen Na_2SO_4 und K_2SO_4 Lösungen. Vor der Messung wurde eine kleine Menge Phenol, wie oben angegeben, mit einem grossen

Überschuss der wässerigen Lösung ins Gleichgewicht gebracht. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 2 angegeben. Die Konzentrationen der wässerigen Phasen beziehen sich auf ihren Zustand vor der Sättigung mit Phenol; der Elektrolytgehalt der Phenolphase im Verteilungsgleichgewichte wurde nicht näher ermittelt. Die Elektrokapillarkurve der Phenolphase wurde so aufgenommen, dass die beobachteten σ_{13} -Werte denselben Polarisationen der *Hg*-Oberfläche entsprachen, wie die berechneten. Das Kapillarrohr des Elektrometers tauchte in eine mit der wässerigen Lösung gesättigte Phenolschicht, welche auf der Oberfläche der entsprechenden phenolhaltigen wässerigen Lösung lag. Die wässrige Lösung war mittels eines Hebers und eines Zwischengefäßes mit der unpolarisierbaren Kalomelelektrode verbunden. Die Berechnung der σ_{13} -Werte erfolgte nach Gl. (1).

Tabelle II

norm. H_2SO_4 ges. mit *Phenol*, *Phenol*, *Hg*; $t = 25^\circ$; $\sigma_{23} = 2,5$ abs. Einheiten.

φ	σ_{12}	ϑ	σ_{13} beob.	σ_{13} ber.	σ_{13} beob.— σ_{13} ber.
—0,4	276,2	122°	275,4	274,9	0,5
—0,3	298,3	136°	296,6	296,5	0,1
—0,2	316,9	Tropfen	313,8	< 314,4	
—0,1	331,3	zer-	327,1	< 328,8	
0,0	343,1	fließt	338,4	< 340,6	

norm. Na_2SO_4 ges. mit *Phenol*, *Phenol*, *Hg*; $\sigma_{23} = 2,0$ abs. Einheiten

φ	σ_{12}	ϑ	σ_{13} beob.	σ_{13} ber.	σ_{13} beob.— σ_{13} ber.
0,0	340,3	Tropfen	335,4	< 338,3	
0,2	357,9	zer-	350,8	< 355,9	
0,4	364,0	fließt	361,4	< 362,0	
0,6	366,7	173°	365,6	364,7	0,9
0,8	366,8	164°	365,3	364,9	0,4
1,0	363,8	140°	363,6 ?	362,4	1,2 ?

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten σ_{13} -Werten ist befriedigend, womit die Berechnung der σ_{13} -Werte mittels der Neumann'schen Beziehung gerechtfertigt ist. Insbesondere ist aus Tabelle II ersichtlich, dass das Zerfließen des Tropfens mit dem Bestehen der Ungleichung $\sigma_{12} - \sigma_{13} > \sigma_{23}$ verknüpft ist, wie dies die Theorie

verlangt. Da die gemessenen σ_{12} -Werte im Intervalle des Zerfliessens grösser als die Summe $\sigma_{13} + \sigma_{23}$ sind, so ist ein Gleichgewicht zwischen dem Phenoltropfen und der aus der wässerigen Lösung adsorbierten Phenolschicht bei keinem endlichen Randwinkelwerte möglich und die Volumphase muss bei der Annäherung der Konzentration der Lösung an den Sättigungswert kontinuierlich durch Verdickung der Oberflächenschicht entstehen. Wegen der starken Veränderlichkeit der σ_{13} -Werte mit der Polarisierung und wegen der Kleinheit der Differenz zwischen σ_{12} und σ_{13} , kann man im Falle von Substanzen, die wie Phenol und Capronsäure einen ausgeprägten polaren Charakter haben, a priori über die Lage des Intervalls der maximalen Benetzung durch die Oelphase wohl nichts aussagen. Am naheliegendsten wäre es noch anzunehmen, dass diese bei den Polarisierungen stattfindet, bei welchen die Adsorbierbarkeit der organischen Substanz aus der wässerigen Phase ihren maximalen Wert erreicht. Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Annahme nicht. In der Tat wird Phenol aus einer wässerigen Lösung an einer *Hg*-Oberfläche am stärksten bei $\varphi = 0,4$ adsorbiert, wie es aus dem Vergleich der Elektrokapillarkurven von norm. Na_2SO_4 und norm. Na_2SO_4 ges. mit Phenol ersichtlich ist, dagegen liegt der Mittelpunkt des Intervalls, in dem das Zerfliessen stattfindet, bei $\varphi = 0,15$ (von $-0,2$ bis $0,5$). Im Falle der Capronsäure entspricht die maximale Adsorbierbarkeit einem φ -Werte gleich $0,52$, während das Zerfliessen zwischen den Grenzen $\varphi = -0,1$ und $\varphi = 0,5$ stattfindet (Mittelpunkt $\varphi = 0,2$). Es ist kaum notwendig noch hervorzuheben, dass Substanzen, welche σ_{13} , φ -Kurven ergeben, deren Krümmung von der der entsprechenden σ_{12} , φ -Kurven nur wenig verschieden ist, für die Ermittlung der Lage des Maximums der Elektrokapillarkurve der wässerigen Phase nach der Randwinkelmethode unbrauchbar sind. Die Grundvoraussetzung dieser Methode, nach der $\frac{\partial \sigma_{13}}{\partial \varphi}$ wesentlich kleiner als $\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial \varphi}$ ist — trifft hier eben nicht zu. So kommt es auch, dass im Falle des Phenols das Maximum der σ_{13} , φ -Kurve sogar ausserhalb des Intervalls des Zerfliessens liegt (bei einem $\varphi = 0,7$).

Feste Metalle.

Wir haben auch eine grössere Zahl von Versuchen mit festen Metallen ausgeführt, die aber noch zu keinem abschliessenden Resultat geführt haben, so dass wir von einer ausführlichen Wiedergabe aller Versuchsergebnisse absehen wollen. Insbesondere haben wir uns bemüht, die Lage des kapillarelekttrischen Maximums für Silber nach der Randwinkelmethode zu bestimmen, da nach den Ergebnissen von Proskurnin und Frumkin¹ und von Bennewitz² dieses in norm. KNO_3 um ca. 0,7 V. anodischer liegt, als das Quecksilbermaximum (in unserer Bezeichnung. $\varphi_{\max} = -0,23$) während nach Möller die Maxima für Ag und Hg zusammenfallen. Es ist uns aber bis jetzt leider nicht gelungen eine θ, φ -Kurve für Silber aufzunehmen, vielleicht weil die mechanische Vorbehandlung unserer Oberflächen ungenügend war.

Setzt man auf eine polierte und möglichst entfettete³ Ag -Oberfläche eine Blase bei einem φ gleich $-0,2$ ⁴ in einer schwach angesäuerten Na_2SO_4 -Lösung auf (norm. KNO_3 verhält sich ganz ähnlich), so beobachtet man Randwinkel, die in ziemlich weiten Grenzen schwanken; der Mittelwert aus allen Messungen betrug $25-26^\circ$. Bei kathodischer Polarisation ändert sich der Randwinkel nicht merklich, polarisiert man zunächst die Ag -Oberfläche und setzt erst dann eine Blase auf, so beobachtet man Randwinkel, die im Durchschnitt etwas kleiner sind; der Unterschied ist aber nicht gross (etwa $2-3$ Grad) und kann wegen der starken individuellen Schwankungen nicht genügend genau bestimmt werden. Man könnte aus diesen Versuchen zunächst den Schluss ziehen, dass die Grenzflächenspannungen σ_{12} und σ_{13} in diesem Falle von der Polarisation im gleichen Masse beeinflusst werden, vielleicht weil die Lösungsschicht zwischen

¹ Loc. cit.

² ZS phys. Chem. **124**, 115 (1926); Bennewitz und Bigalke ib. **154**, 97 (1931).

³ Um die Silberoberfläche zu entfetten, wurde sie längere Zeit in einem Soxhletapparate mit Petroläther extrahiert.

⁴ Dieser φ -Wert entspricht dem „natürlichen“ Potential von Silber in einer Lösung, welcher kein Ag -Salz zugesetzt wurde.

der Blase und dem festen Metall sehr dick ist. Versuche mit Oktantropfen, die wir mit denselben Oberflächen angestellt haben, zeigen aber, dass hier auch andere Umstände eine Rolle spielen können. Ein Oktantropfen, welcher auf eine Silberoberfläche in einer angesäuerten Na_2SO_4 -Lösung aufgesetzt wird, hat, ähnlich wie eine Blase, ziemlich unabhängig von der Polarisierung einen Randwinkel, welcher ca 40° gleich ist. Saugt man aber, nachdem der Tropfen auf der Ag -Oberfläche schon sitzt, einen Teil des Oktans mit einer Kapillarpipette ab, so bekommt man bei einem φ gleich $-0,2$ flache Tropfen, die Randwinkel von 70° bis 120° haben und die auch bei längerem Stehen ihre Form nicht ändern. Polarisiert man jetzt die Oberfläche kathodisch bis zu einem φ gleich $0,7$, so richten sich die Tropfen auf, bis der Randwinkel etwa 40° gleich wird, d. h. das Oktan wird bei kathodischer Polarisierung von der Silberoberfläche durch die wässrige Lösung verdrängt. Aus diesem Versuche kann man den Schluss ziehen, dass die Benetzbarkeit der Silberoberfläche durch Wasser bei kathodischer Polarisierung steigt. Ausserdem muss man annehmen, dass gleichzeitig auch die Beweglichkeit des Tropfens steigt, denn bei kathodischer Polarisierung kann die Grösse 40° von beiden Seiten (d. h. von kleineren und grösseren Randwinkelwerten ausgehend) erreicht werden, stellt also anscheinend den Gleichgewichtswert dar; dagegen kann im anodischen Gebiete ($\varphi = -0,2$) kein Gleichgewichtswert von beiden Seiten erreicht werden. Dieser muss aber zwischen den niedrigen Werten (40°), welche nach Aufsetzen der Tropfen beobachtet werden und den wesentlich höheren, die nach dem Absaugen eines Teiles der Oelphase auftreten, liegen, also grösser als im kathodischen Gebiete sein. Der Schluss, dass die Benetzbarkeit der Ag -Oberfläche bei kathodischer Polarisierung steigt, wird auch durch Versuche über die Flottierbarkeit von Silberpulver bekräftigt, welche in diesem Laboratorium von Obrutschewa angestellt wurden. Schüttelt man fein verteiltes, mit Zn aus einer Ag_2SO_4 Lösung gefälltes Ag -Pulver, mit einer KNO_3 Lösung in einem Reagenzrohr, so bleibt ein grosser Teil des Pulvers auf der Oberfläche der Lösung schwimmen. Ähnlich verhalten sich Lösungen, denen etwas $AgNO_3$ oder

KOH zugesetzt wurde, die also *Ag*-Ionen in recht verschiedenen Konzentrationen enthalten; setzt man aber die *Ag*-Konzentration sehr stark herab, indem man der Lösung etwas *KCN* zusetzt, so sinkt fast alles Silberpulver unter.¹

Obwohl uns also die Aufnahme von θ , φ -Kurven mit Silber bis jetzt nicht gelungen ist,² können wir behaupten, dass das Auftreten eines Randwinkelmaximums bei den Polarisationen, bei welchen es an Quecksilber beobachtet wird, an Silber in norm. Na_2SO_4 und KNO_3 wohl ausgeschlossen ist. Die Abhängigkeit der Benetzbarkeit von der Polarisation ist vielmehr mit der Lage des Nullpunktes der Ladung von Silber im Einklange, welche durch die Messungen von Proskurnin und Frumkin und von Bennewitz erforscht wurde. Diese Versuche sollen noch bis zu einer vollständigen Klärung der Frage fortgesetzt werden.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass die bekannte „Drückung“ der Flotation von sulfidischen Erzen, welche in Gegenwart von Cyansalzen beobachtet wird, auf einer ähnlichen Veränderung der Benetzbarkeit der Oberfläche infolge der Ausbildung einer Doppelschicht beruht. Dieser Effekt wird meistens durch eine chemische Veränderung der Erzoberfläche erklärt. Unsere Versuche über das Verhalten von Öltröpfchen auf *Hg* und *Ag* zeigen aber, dass die starke negative Aufladung der Oberfläche, welche infolge der Verringerung der Metallionenkonzentration in der Lösung bei Zugabe von *KCN* auftreten muss, an sich schon genügt um die Erzoberfläche

¹ Das in der Galvanotechnik vielfach angewandte Verfahren, Metalloberflächen durch kathodische Polarisation in einer alkalischen Lösung zu entfetten, beruht wohl auch auf einer Erhöhung der Benetzbarkeit des Metalles bei starker negativer Aufladung der Oberfläche. Die anhaftende Fettschicht wird dadurch instabil und sammelt sich in Tröpfchen, welche durch die Gasblasen von der Oberfläche entfernt werden.

² Wir haben auch Versuche mit Silberoberflächen angestellt, welche durch kathodische Bestäubung von Glasplatten im Vakuum erhalten wurden. Der Silberspiegel blätterte aber bei kathodischer Polarisation in einer wässrigen Lösung schon bei einem $\varphi = 0,2$ vom Glase ab, was auch durch die bessere Benetzbarkeit des kathodisch polarisierten Silbers erklärbar wäre, infolge welcher die Lösung zwischen Metall und Glas eindringt.

hydrophil zu machen. Einige vorläufige Versuche, welche wir mit Bleisulfid angestellt haben, bestätigen diesen Schluss. Gut ausgebildete Galenit-Kristalle wurden unter einer KNO_3 -Lösung gespalten, ein Oktantröpfchen wurde dann auf die Spaltfläche aufgesetzt und eine kathodische Polarisierung angelegt. Während der Randwinkel ohne Polarisierung 72° betrug, beobachtete man bei einem φ gleich 0,55 einen Randwinkel von 65° ; nach Zugabe von etwas Na_2S konnte man die Polarisierung bis $\varphi = 0,8$ steigern, wobei der Randwinkel auf 25° herunterging.

Zusammenfassung.

1. Bei Veränderung der Polarisierung ändert sich der Randwinkel, unter dem ein Bläschen auf der Hg -Oberfläche in einer Elektrolytlösung aufsitzt, wie dies zuerst von Möller gefunden wurde.

2. Das Maximum der Randwinkel-Polarisationskurve (θ, φ -Kurve) liegt in erster Näherung bei demselben Potential, bei dem das Maximum der Grenzflächenspannung Hg /Lösung mittels eines Kapillarelektrometers beobachtet wird. In normalen Lösungen kapillarinaktiver Elektrolyte ist das Maximum der θ, φ -Kurve um einige hundertstel Volt in der Richtung stärkerer kathodischer Polarisierungen verschoben.

3. Aus den Randwinkelwerten und den Werten der Grenzflächenspannungen Hg /Lösung (σ_{12}) und Lösung/Blase (σ_{23}) können mittels der Neumann'schen Beziehung die Grenzflächenspannungen Hg /Blase (σ_{13}) berechnet werden. Es ergibt sich, dass entgegen der Annahme von Möller, letztere von der Polarisierung stark abhängen. Die σ_{13}, φ -Kurve hat die Form einer regelrechten Elektrokapillarkurve, ist aber flacher als die entsprechende σ_{12}, φ -Kurve.

4. Aus der Abhängigkeit der Grösse σ_{13} von der Polarisierung und der Zusammensetzung der Lösung folgt, dass die Trennungsfläche Hg /Blase mit einer Wasserschicht bedeckt ist, die auch Ionen des gelösten Elektrolyten enthält und wahrscheinlich polymolekular ist. Diese Schicht kann thermodynamisch als die mit dem gesättigten Dampf der Lösung sich im Gleichgewicht befindende Adsorptionsschicht behan-

delt werden. Aus dem endlichen Werte des Randwinkels folgt, dass der Übergang von dieser Schicht zur Volumphase diskontinuierlich ist.

5. Die Veränderlichkeit des Randwinkels θ mit der Polarisation muss die Grösse der elektrolytisch entwickelten Gasblasen stark beeinflussen.

6. Im Falle eines Tropfens eines organischen Lösungsmittels, welcher in einer wässrigen Elektrolytlösung auf Quecksilber sitzt, beobachtet man eine ähnliche, aber noch stärker ausgeprägte Abhängigkeit des Randwinkels von der Polarisation. In der Nähe des kapillarelekttrischen Maximums wird das Quecksilber von organischen Lösungsmitteln viel besser als von Wasser benetzt (θ nahe an 180°); durch starke Aufladung der Oberfläche kann man aber den Randwinkel beliebig klein machen, die relative Benetzbarkeit durch Wasser also beliebig steigern. Aus den beobachteten Randwinkelwerten und den Grenzflächenspannungen $Hg/\text{wässrige Lösung}$ (σ_{12}) kann auch in diesem Falle mittels der Neumann'schen Beziehung die Grenzflächenspannung Hg/Oel (σ_{13}) berechnet werden.

7. Tropfen organischer Substanzen, die polare Gruppen enthalten (Capronsäure, Phenol) zerfliessen in einem bestimmten Polarisationsbereiche vollkommen auf der Trennungsoberfläche $Hg/\text{Lösung}$ und bedecken sie mit einer dünnen zusammenhängenden Schicht. Es ist wahrscheinlich, dass diese Schicht kontinuierlich in die übergehen kann, die durch Adsorption aus Lösungen der organischen Substanzen an der $Hg/\text{Oberfläche}$ entstehen.

8. Im Falle des Systems wässrige Lösung/Phenol/ Hg konnte die Anwendbarkeit der Neumann'schen Beziehung auf die Berechnung der σ_{13} -Werte durch unmittelbare Aufnahme der Elektrokapillarkurve der Phenolphase geprüft und bestätigt werden.

9. Die Benetzbarkeit einer Silberoberfläche mit wässrigen Lösungen von Na_2SO_4 und KNO_3 steigt bei kathodischer Polarisation. Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine regelrechte θ, φ -Kurve für Silber aufzunehmen. Aus den erhaltenen Resultaten folgt aber, dass das Maximum dieser Kurve nicht-

in dem Gebiete liegen kann, in dem es im Falle einer *Hg*-Oberfläche auftritt, was im Zusammenhange mit den Ergebnissen der Arbeiten von Proskurnin und Frumkin und von Bennewitz über die Lage des Nullpunktes der Ladung von Silber von Bedeutung ist.

10. Auch die Benetzbarkeit von Bleisulfidkristallen durch Wasser wird bei kathodischer Polarisation vergrössert.

Karpow Institut für physikalische Chemie, Moskau.
Januar 1932.