

Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen.

Von

B. Kabanow und A. Frumkin.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 33.)

Kritik der Theorie von COEHN und NEUMANN. Aufstellung eines Zusammenhanges zwischen der Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen und dem Randwinkel. Berechnung der Kräfte, welche das Gleichgewicht einer Gasblase bedingen, die an einer Elektrode haftet. Abhängigkeit der Grösse der Blasen von dem Potentialsprung Lösung | Metall. Kapillarelektische Theorie der Blasengrösse.

Bekanntlich zeigen elektrolytisch entwickelte Gasblasen je nach den Bedingungen der Elektrolyse verschiedene Grösse. COEHN und seine Mitarbeiter haben in einer Reihe von Arbeiten diese Erscheinungen untersucht. Dabei wurde im wesentlichen folgendes festgestellt¹⁾. Bei der Elektrolyse von Alkalilösungen scheiden sich an der Kathode kleine Bläschen aus (maximaler Durchmesser etwa 1.5 mm), an der Anode aber grössere. In Schwefelsäurelösungen erhält man umgekehrt an der Kathode grosse Bläschen (maximaler Durchmesser etwa 4 mm), an der Anode kleine. Die Grösse der sich losreissenden Bläschen ändert sich auch mit der Konzentration der Säure; in stark verdünnten Lösungen (< 0.001 norm.) werden kleinere Bläschen beobachtet und in stärkeren Lösungen grössere. Endlich ist die Bläschengrösse auch von der Stromdichte abhängig. So bemerkt man in Säurelösungen bei Zunahme der Stromdichte, dass die Gasbläschen an der Kathode kleiner werden.

Zur Erklärung der angeführten Gesetzmässigkeiten hat COEHN eine Theorie vorgeschlagen, nach der die verschiedene Grösse der entwickelten Blasen durch elektrostatische Anziehung oder Abstossung zwischen den Blasen und der Elektrode bedingt wird. Wenn das Bläschen nicht geladen ist, wird das Haften am Metall nur durch Oberflächenkräfte bedingt, in Gegenwart einer Ladung kommen noch elektrostatische Kräfte hinzu.

Bei elektrostatischer Anziehung des Bläschens wird z. B. dessen Losreissen erschwert, wodurch die Ausbildung grösserer Bläschen er-

¹⁾ A. COEHN, Z. Elektrochem. **29**, 1. 1923. A. COEHN und NEUMANN, Z. Physik **20**, 54. 1923.

möglichst wird. Das elektrische Feld an der Elektrode bewirkt eine Abstossung oder Anziehung des Bläschens von der Elektrode, auf dieselbe Weise, wie es bei der Kataphorese das Bläschen in Bewegung setzt. Da das Bläschen in der Elektrolytlösung keine freie elektrolytische Ladung aufweisen kann, so hängen die auf das Bläschen im elektrischen Feld wirkenden Kräfte offenbar nur von einer gegenseitigen Verschiebung der Ladungen der elektrischen Doppelschicht unter dem Einfluss des äusseren Feldes ab.

Zur Begründung der elektrostatischen Theorie mussten die Ladungen der Bläschen in verschiedenen Lösungen bekannt sein. Indessen begegnet man Schwierigkeiten bei der unmittelbaren Bestimmung des Zeichens und der Grösse der Ladung aus der kataphoretischen Geschwindigkeit in denjenigen Fällen, welche praktisches Interesse bieten, weil die zu untersuchenden Lösungen (Säuren und Alkalien) eine bedeutende Leitfähigkeit aufweisen. Daher bestimmt COEHN die Ladung der Bläschen durch eine indirekte Methode, nämlich aus dem Sprudeleffekt¹⁾. Die Kurve, welche nach COEHN und MOSER die Abhängigkeit des Sprudeleffektes von der Konzentration des Elektrolyten darstellt, erwies sich derjenigen analog, die nach TAGGART die Abhängigkeit der kataphoretischen Ladung der Bläschen von der Konzentration in Lösungen polyvalenter Ionen (*Th*, *Zr*) wiedergibt. In beiden Fällen nimmt bei Zunahme der Konzentration die negative Ladung ab und geht dann in eine positive über.

Ausgehend von den auf diese Weise erhaltenen Werten für die Ladung, versucht COEHN unter Berücksichtigung der bei der Elektrolyse auftretenden Konzentrationsänderungen die beobachteten Änderungen der Bläschengrösse zu deuten.

Es scheint uns, dass die Analogie zwischen der Kurve des Sprudel-effektes und der Kurve der kataphoretischen Umladung der Bläschen durch polyvalente Ionen die Schlüsse auf die kataphoretische Ladung der Bläschen in konzentrierteren Säure- und Alkalilösungen kaum rechtfertigen. Es ist überhaupt zweifelhaft, ob bei dem heutigen Stande der Theorie des Sprudeleffektes genügend sichere Beziehungen zwischen kataphoretischen Erscheinungen und dem Sprudeleffekt aufgestellt werden können.

Daher kann die kataphoretische Ladung der Bläschen wohl nur durch direkte Versuche ermittelt werden. Die Messungen von

¹⁾ A. COEHN und H. MOSER, Ann. Physik 43, 1048. 1914.

TAGGART¹⁾ zeigen aber, dass in Säurelösungen bis zur 0.01 norm. Konzentration keine Umladung der negativen Bläschen stattfindet, während COEHN auf die angedeutete Weise zu dem Schlusse kommt, dass schon bei Konzentrationen unter 0.001 norm. die Bläschen eine positive Ladung erhalten.

Indessen lässt es sich unschwer beweisen, dass unabhängig davon, ob die Bestimmung des Zeichens der Ladung richtig ist, die von COEHN gegebene Erklärung nicht zur Deutung der beobachteten Tatsachen herangezogen werden kann. COEHN hat nämlich keine quantitative Berechnung der auf die Bläschen wirkenden kataphoretischen Kräfte versucht. Wir haben eine derartige Rechnung unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen von COEHN und NEUMANN durchgeführt, wobei die Frage über das Zeichen der Bläschenladung ausser acht gelassen wurde.

Die im elektrischen Feld auf das Bläschen wirkende Kraft kann in roher Annäherung nach der Formel von STOKES abgeschätzt werden:

$$F_e = 6\pi\eta r \cdot v E, \quad (1)$$

wo die Viscosität η für verdünnte Lösungen etwa 0.01 beträgt; r bedeutet den Radius, v die kataphoretische Beweglichkeit des Bläschens, E den Gradienten des Feldes.

Wir nahmen bei der numerischen Auswertung die Beweglichkeit des Bläschens gleich demjenigen Maximalwert, der in reinem Wasser beobachtet wird, d. h. 0.0005 cm/sec bei einem Gradienten von 1 Volt/cm. COEHN und NEUMANN führten ihre Versuche bei einer Stromdichte von $0.5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² aus. In einer 0.01 norm. H_2SO_4 -Lösung war der Gradient somit 0.17 Volt/cm. Indem wir diese Werte in (1) einsetzen, erhalten wir folgende Abhängigkeit zwischen der elektrostatischen Anziehungskraft (in Dyn) und dem Bläschendurchmesser d (in Millimeter):

$$F_e = 0.8 \cdot 10^{-6} \cdot d.$$

Andererseits ist die auf das Bläschen wirkende hydrostatische Auftriebskraft:

$$F_g = V \cdot \rho \cdot 981,$$

wo V das Volumen des Bläschens in Kubikzentimeter und ρ die Dichte der Lösung bedeuten. Indem wir in erster Annäherung die Bläschen als kugelförmig betrachten, erhalten wir:

$$F_g = 0.5 \cdot d^3.$$

Selbstverständlich gibt diese Rechnung nur die Grössenordnung der Kräfte wieder. Es folgt aus diesen Beziehungen, dass F_e und F_g

¹⁾ TAGGART, Phil. Mag. 27, 36, 304. 1914.

nur dann einander gleich werden, wenn $d = 0.0012$ mm wird, d. h., dass die beobachteten Werte des Bläschendurchmessers etwa 1000 mal grösser sind als diejenigen, bei welchen das Bläschen an der Elektrode durch elektrostatische Kräfte festgehalten werden könnte. Nach COEHN erreichen die Bläschen unter der Wirkung der elektrostatischen Kraft eine Grösse von 2 bis 4 mm, während ohne elektrostatische Anziehung die Grösse des Durchmessers nicht mehr als 1 bis 1.5 mm beträgt. Es lässt sich leicht berechnen, dass im Falle eines Bläschens mit einem Durchmesser von 2 mm die hydrostatische Auftriebskraft 4 Dyn beträgt, während die elektrostatische Kraft $F_e = 1.6 \cdot 10^{-6}$ ausmacht. Es ist zu bemerken, dass in 1 norm. Schwefelsäurelösung bei gleicher Stromdichte die elektrostatische Kraft noch wenigstens 60 mal kleiner wird.

Die Wirkung der elektrostatischen Kraft wäre für Bläschen dieser Grösse vergleichbar mit der der Gravitationskraft nur für Feldgradienten von der Grössenordnung 100 000 Volt/cm. Natürlich treten bei der gewöhnlichen Elektrolyse solche Bedingungen niemals auf.

Aus den obigen Auseinandersetzungen folgt, dass die elektrostatische Theorie keine richtige Erklärung der beobachteten Erscheinungen zu geben vermag.

Die Theorie von COEHN könnte man vielleicht in einer modifizierten Form auffassen, nämlich indem man zur Bestimmung der treibenden Kraft nicht von dem Wert der Feldstärke im Innern der Lösung Gebrauch macht, sondern von dem Wert, welcher in der Doppelschicht selbst besteht. Wie weiter unten gezeigt werden soll, ergibt aber auch diese Voraussetzung keine befriedigende Übereinstimmung mit den Tatsachen.

Bei der Aufstellung dieser Theorie ging COEHN von der Behauptung aus, dass die Änderung der Bläschengrösse nicht auf eine Änderung der Oberflächenkräfte zurückgeführt werden kann, da die Oberflächenspannung an der Grenze Gas|Flüssigkeit in den untersuchten Fällen praktisch konstant bleibt. In Wirklichkeit ist aber für die Bedingungen des Haftens der Bläschen an der Elektrode und somit auch für die Bläschengrösse im Moment des Abreissens nicht die gesamte Oberflächenspannung an der Grenze Lösung|Gas massgebend, sondern nur ihre Vertikalkomponente, deren Grösse vom Randwinkel des Bläschens abhängig ist¹⁾.

¹⁾ Auf den Zusammenhang zwischen der Grösse der elektrolytisch entwickelten Gasblasen und dem Randwinkel wurde schon in der Arbeit von A. FRUMKIN,

Der Randwinkel des Bläschens ist wiederum, wie zuerst MÖLLER gezeigt hat¹⁾, vom Potential der Elektrode abhängig. Tatsächlich wird die Grösse des Randwinkels nach dem NEUMANNschen Dreieck durch das Verhältnis der Oberflächenspannungen an den drei Grenzen: Lösung|Gas, Lösung|Metall und Metall|Gas bestimmt. Die Grenz-

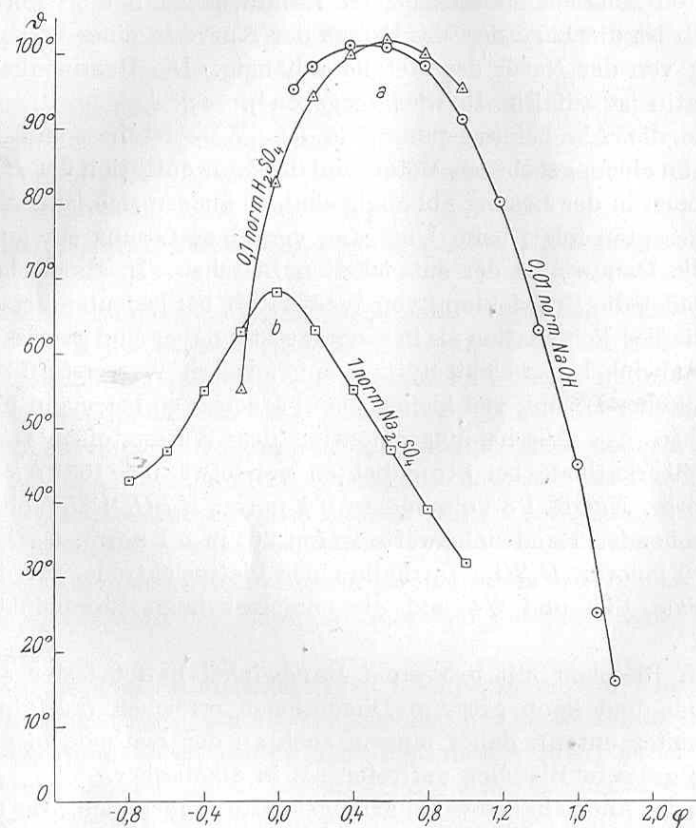


Fig. 1. Abhängigkeit der Gleichgewichtswerte des Randwinkels vom Potential.
a Quecksilber, b Platin.

flächenspannung Metall|Lösung ändert sich aber, wie aus kapillarelektrischen Messungen hervorgeht, mit dem Potential. Die resultierende Kurve, welche die Abhängigkeit des Randwinkels vom Elek-

A. GORODETZKAJA, B. KABANOW und N. NEKRASSOW (Sow. Phys. 1, 269. 1932) hingewiesen. Diese Arbeit soll im nachfolgenden mit Sow. Phys. I bezeichnet werden.

¹⁾ Ann. Physik (4) 27, 665. 1908. Z. physikal. Ch. 65, 226. 1908.

trodenpotential wiedergibt, zeigt eine ähnliche Form und ungefähr dieselbe Lage des Maximums wie die Elektrokapillarkurve¹⁾.

Auf Fig. 1a ist die beobachtete Abhängigkeit des Randwinkels vom Potentialsprung Lösung|Metall (gegen eine Normalkalomel-elektrode gemessen) für den Fall des Quecksilbers dargestellt. Auch bei festen Metallen ändert sich der Randwinkel mit dem Potential; indessen ist die Lage des Maximums der Kurve in einer bestimmten Lösung von der Natur des Metalls abhängig. Die Randwinkelkurve für Platin ist auf Fig. 1b wiedergegeben²⁾.

Da die Abscheidungspotentiale des Wasserstoffes und Sauerstoffes an einem gegebenen Metall von der Konzentration der H^+ - oder OH^- -Ionen in der Lösung abhängig sind, so ändern sich, wie aus dem oben Gesagten folgt, beim Übergang von einer Lösung zur anderen, auch die Randwinkel der entwickelten Bläschen. In alkalischer Lösung findet die Entwicklung von Wasserstoff bei bedeutend stärkerer kathodischer Polarisation als in saurer statt; daher sind gemäss Fig. 1 die Randwinkel der elektrolytisch entwickelten Wasserstoffbläschen in alkalischer Lösung viel kleiner als in saurer; so betrug in unseren Versuchen das Abscheidungspotential des Wasserstoffes an einer Quecksilberkathode bei Stromdichten von etwa $0.5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² in 0.01 norm. NaOH 1.8 Volt und in 0.1 norm. H_2SO_4 1.25 Volt. Die entsprechenden Randwinkelwerte waren 20° in 0.1 norm. NaOH und 83° in 0.1 norm. H_2SO_4 . Im Falle einer Platinelektrode waren diese Potentiale 1.06 und 0.4 und die entsprechenden Randwinkel 30° und 52°.

Ein Bläschen mit grösserem Randwinkel haftet fester an der Elektrode und kann grössere Dimensionen erreichen (ausführlicher siehe weiter unten); daher müssen auch an der Kathode in saurer Lösung grössere Bläschen auftreten als in alkalischer.

An der Anode haben wir eine umgekehrte Reihenfolge. Aus sauren Lösungen scheidet sich Sauerstoff bei höheren Anodenpotentialen aus, als aus alkalischen; dementsprechend sind im ersten Falle die Randwinkel und die Bläschen kleiner.

Beim Übergang von konzentrierteren Säurelösungen (0.01 norm.) zu verdünnteren (0.0001 norm.) wird das Kathodenpotential negativer,

¹⁾ Ausführlicher siehe Sow. Phys. I. ²⁾ Nähere Angaben über die Bedingungen, unter denen diese Kurve erhalten wurde, und auch über Versuche mit anderen festen Metallen, sollen demnächst im II. Teil der obenerwähnten Arbeit erscheinen. Im nachfolgenden wollen wir diese mit Sow. Phys. II bezeichnen.

der Randwinkel der Bläschen nimmt ab und die Bläschen werden kleiner, wie dies COEHN auch wirklich beobachtet hat. Allerdings ist in verdünnteren Lösungen die Randwinkel-Potentialkurve flacher, als in konzentrierteren, so dass bei konstantem Potential der Randwinkel beim Verdünnen der Lösung etwas zunimmt¹⁾. Dieser Effekt muss die Wirkung der anwachsenden kathodischen Polarisation zum Teil kompensieren. Wie die Versuchsdaten zeigen, überwiegt aber der Einfluss der letzteren.

Bei Zunahme der Stromdichte wird endlich infolge des Anwachsens der Überspannung und der Konzentrationspolarisation das Kathodenpotential negativer, die Randwinkel nehmen ab, die Bläschen werden demgemäss kleiner.

COEHN²⁾ weist darauf hin, dass in sauren Lösungen ein auf der Kathode sitzendes grosses Bläschen beim Ausschalten des Stromes sich nicht losreisst, wie dies nach der elektrostatischen Theorie zu erwarten wäre, und erklärt diese Tatsache durch die anziehende Wirkung der Ladungen, welche das Bläschen im Metall induziert. Von unserem Standpunkt aus erklärt sich diese Tatsache leicht dadurch, dass bei Stromunterbrechung das Kathodenpotential weniger negativ wird, was ein Anwachsen des Gleichgewichtswertes des Randwinkels und dementsprechend ein noch festeres Haften des Bläschens an der Elektrode zur Folge haben muss.

Die kapillarelektische Theorie vermag somit die von COEHN und seinen Mitarbeitern beobachteten Tatsachen qualitativ ungezwungen zu deuten.

Um die Theorie quantitativ zu bestätigen, musste man experimentell nachweisen, dass die Dimensionen der entwickelten Bläschen eindeutig durch ihren Randwinkel bestimmt werden; ferner musste festgestellt werden, durch welche Kräfte das Gleichgewicht des an der Elektrode haftenden Bläschens in verschiedenen Zeitpunkten seiner Existenz bis zum Moment des Losreissens bestimmt wird.

Die Messmethode bestand im folgenden: Wasserstoffbläschen wurden bis zum Moment des Losreissens seitlich mit Hilfe eines Mikroskops sowohl visuell beobachtet als auch photographiert. Gemessen wurden die Höhe des Bläschens H (Fig. 2), die Breite der Bläschenbasis a , der maximale Durchmesser d und der Winkel θ zwischen der Tangente OK und der horizontalen Fläche. Der letztere unterscheidet

¹⁾ Sow. Phys. I, S. 261.

²⁾ COEHN, Z. Elektrochem. 29, 3. 1923.

sich im Falle flüssiger Metalle etwas vom Randwinkel ϑ wegen der Deformation der Metalloberfläche. Gleichzeitig wurden auch das Elektrodenpotential φ und die Stromstärke bestimmt. Auf den Photographien wurden noch die Krümmungsradien der Meridiankurve im Scheitel $L-R$ und im Wendepunkt $M-R'$ ermittelt. Die Elektrode befand sich in einer Wasserstoffatmosphäre in einem luftdicht abgeschlossenen Glasgefäß, wie dies in der vorhergehenden Arbeit beschrieben ist¹⁾. Die Stromdichte wurde in den Grenzen $0.5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² variiert. Das Wachsen des Bläschens bis zum Moment des Losreissens dauerte 1 bis 15 Stunden. Als Elektroden kamen Quecksilber, Platinfolie und glatte Silberblättchen²⁾ zur Anwendung. Die Messungen wurden nur an solchen Bläschen ausgeführt, die sich am oberen Teil der horizontalen Elektrode abschieden.

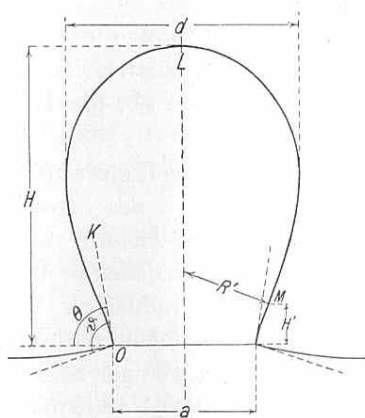


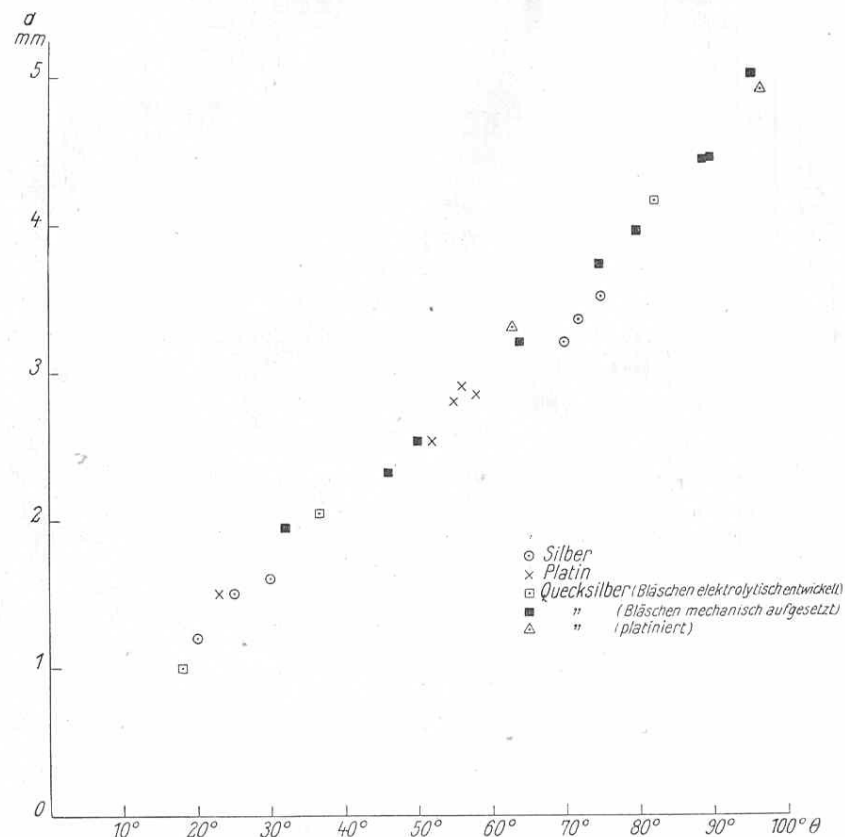
Fig. 2.

Die unter diesen Bedingungen experimentell festgestellte Abhängigkeit der Durchmesser der entwickelten Bläschen (gemessen einige Sekunden vor dem Moment des Losreissens) vom Winkel θ ist auf Fig. 3 dargestellt. Ein Teil der Versuche mit Quecksilber wurde nicht mit elektrolytisch abgeschiedenen, sondern mit mechanisch auf die Quecksilberoberfläche aufgesetzten Bläschen durchgeführt (siehe weiter unten).

Aus Fig. 3 und Tabelle 1 ist es ersichtlich, dass unabhängig von der Natur des Metalls der Elektrode und der Zusammensetzung der Lösung die Dimensionen des Bläschens im Moment des Losreissens innerhalb der Versuchsfehler durch den Randwinkel eindeutig bestimmt werden. Die beobachteten Schwankungen der Durchmesser der Bläschen, die demselben Randwinkelwert entsprechen, überschreiten nicht 10 % und sind sowohl auf Fehler in den Winkelmessungen, als auch auf zufällige Einflüsse, wie Neigung der Elektrode und Erschütterungen, welche ein vorzeitiges Losreissen des Bläschens hervorrufen, zurückzuführen.

¹⁾ Sow. Phys. I, S. 259. ²⁾ Die Herstellung letzterer wird in Sow. Phys. II beschrieben werden.

Wir wollen jetzt das Gleichgewicht der Kräfte betrachten, welche auf die Grenzfläche Bläschen | Lösung einwirken¹⁾. Die Kraft, welche das Bläschen an der Elektrode festhält, ist gleich dem Produkt aus der Vertikalkomponente der Oberflächenspannung σ und dem Umfang der Bläschenbasis $\pi a \sigma \sin \theta$. Dieser Kraft halten das Gleichgewicht

Fig. 3. Abhängigkeit der Durchmesser der entwickelten Bläschen vom Winkel θ .

der hydrostatische Druck und der Druck im Innern des Bläschens. Die Kraft, welche vom Gas auf die Wände des Bläschens ausgeübt wird, beträgt $\frac{1}{4} \pi a^2 p$, wo p den Gasdruck im Innern des Bläschens bedeutet, und ist nach oben gerichtet. Die Gesamtwirkung des hydro-

¹⁾ Wir möchten hier die Teilnahme von Dr. N. FUCHS an der Diskussion dieser Frage dankend erwähnen.

Tabelle 1. Grösse der Bläschen im Moment des Abreisens.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Herstellungsmethode des Bläschen	Lösung	Elektrode	φ	θ in Grad	Durchmesser d in mm	$V_0 g$	$\pi a \sigma \sin \theta$
1	Elektrolytisch entwickelt	0'01 norm. H_2SO_4	Ag	0'95	70	3'19	20'2	31'9
2	"	0'01 " H_2SO_4	Ag	0'95	72	3'35	23'6	32'2
3	"	0'001 " H_2SO_4	Ag	1'2	20	1'19	0'88	1'5
4	"	0'001 " H_2SO_4	Ag	—	30	1'62	2'21	3'65
5	"	1 " H_2SO_4	Pt	0'4	58	2'85	13'5	21'4
6	"	1 " H_2SO_4	Pt	0'4	52	2'53	9'5	15'6
7	"	0'01 " H_2SO_4	Pt	0'44	55	2'8	12'4	18'8
8	"	0'01 " H_2SO_4	Pt	0'43	56	2'9	14'1	20'9
9	"	1 " Na_2SO_4	Pt	1'0	23	1'5	1'74	2'02
10	"	0'01 " $NaOH$	Pt	1'06	—	0'95	0'44	—
11	Mechanisch aufgesetzt	0'1 " H_2SO_4	Hg	0'16	64	3'2	22'7	29'9
12	"	0'1 " H_2SO_4	Hg	0'05	80	3'95	40'2	73'5
13	"	0'1 " H_2SO_4	Hg	—	90	4'44	65'8	96'5
14	"	0'1 " H_2SO_4	Hg	0'09	95'7	5'0'1	80	112
15	"	0'1 " H_2SO_4	Hg	0'82'5	89	4'43	60	92'7
16	Elektrolytisch entwickelt	0'1 " H_2SO_4	Hg	1'05	82'5	4'15	53'3	83'5
17	Mechanisch aufgesetzt	0'01 " $NaOH$	Hg	1'26	75	3'73	39'7	58'2
18	"	0'01 " $NaOH$	Hg	1'13	75	2'54	9'6	—
19	"	0'01 " $NaOH$	Hg	1'4	50	2'32	7'3	10'1
20	Elektrolytisch entwickelt	0'01 " $NaOH$	Hg	1'43	46	2'05	4'7	—
21	Mechanisch aufgesetzt	0'01 " $NaOH$	Hg	1'53	36'5	1'95	4'0	—
22	Elektrolytisch entwickelt	0'01 " $NaOH$	Hg	1'6	32	1'95	0'57	—
23	Mechanisch aufgesetzt	0'1 " H_2SO_4	Hg platinisiert	0'1	97	4'89'1	78	111'1
24	Elektrolytisch entwickelt	0'01 " $NaOH$	Hg	1'24	63	3'3	21'6	32'2

1) In diesen Fällen zeigten die Bläschen eine maximale Breite an ihrer Basis (vgl. Fig. 4d.)

statischen Druckes würde im Falle eines in der Flüssigkeit frei schwebenden Bläschens $V_0 g$ betragen, wo ρ die Dichte der Lösung, V das Volumen des Bläschens und g die Beschleunigung der Erdschwere bedeuten. Für den Fall eines an der Elektrode haftenden Bläschens muss von dieser Grösse offenbar das Glied $\frac{1}{4} \pi a^2 P_0$ abgezogen werden, wo P_0 den hydrostatischen Druck auf dem Niveau der Basis des Bläschens bedeutet. Wir erhalten also:

$$\pi a \sigma \sin \theta = V_0 g - \frac{1}{4} \pi a^2 P_0 + \frac{1}{4} \pi a^2 p. \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Grösse P_0 benutzen wir die Gleichung von LAPLACE:

$$p - (P_0 - X \rho g) = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3)$$

wo $(P_0 - X \rho g)$ den hydrostatischen Druck in der Höhe X über der Basisfläche des Bläschens und R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien der Bläschenoberfläche in derselben Höhe bedeuten.

Für eine quantitative Auswertung der Gleichung (3) ist es am bequemsten, entweder den Scheitel des Bläschens oder das Niveau H' , auf welchem der Wendepunkt M liegt (Fig. 2), zu wählen. Im ersten Falle ist $R_1 = R_2 = R$, $X = H$ und somit gemäss den Gleichungen (3) und (2):

$$\pi a \sigma \sin \theta = V_0 g + \frac{1}{4} \pi a^2 \left(\frac{2\sigma}{R} - H \rho g \right); \quad (4)$$

im zweiten Falle haben wir $R_1 = \infty$, $R_2 = R'$, $X = H'$ und

$$\pi a \sigma \sin \theta = V_0 g + \frac{1}{4} \pi a^2 \left(\frac{\sigma}{R'} - H' \rho g \right). \quad (4a)$$

Die Grösse R' lässt sich leicht graphisch ermitteln, da R' der Länge der Normale von M bis zum Schnitt mit der vertikalen Achse des Bläschens gleich ist (Fig. 2).

Aus Tabelle 2, welche die auf diese Weise berechneten Werte für einige Bläschen enthält¹⁾, ist ersichtlich, dass innerhalb der Versuchsfehler Gleichung (1) genau erfüllt wird, und zwar sowohl für stark durch die Schwerkraft deformierte und in einem Zustand nahe dem Losreissen sich befindende Bläschen (Fig. 4a bis 4d) als auch für Bläschen, deren Form dem Anfangsstadium der Entwicklung entspricht (Fig. 4e). Somit wird das Gleichgewicht des Bläschens bis zum Mo-

¹⁾ Dabei wurde für die Oberflächenspannung der benutzten verdünnten Lösungen der Wert 73 genommen. Das Volumen der Bläschen wurde an Hand der photographischen Aufnahmen durch graphisches Integrieren ermittelt.

Tabelle 2. Gleichgewicht der Kräfte, welche auf das Bläschen einwirken.

Bezeichnung d. Photographie (Fig. 4)	Lösung	Durchmesser d	Basis a	Winkel θ in°	R	H	V_{eg}	$\frac{\pi a^2}{4}(p - P_0)$		$\pi a \sigma \sin \theta$	$V_{eg} +$ $+\frac{\pi a^2}{4}(p - P_0)^2$
								nach Gl. (4)	nach Gl. (4a)		
a ¹⁾	0.01 norm. <i>NaOH</i>	0.823	0.177	17	0.403	0.887	0.34	0.82	—	1.19	1.16
b	0.01 norm. <i>NaOH</i>	2.47	0.84	53	1.13	3.14	9.7	5.45	5.7	15.4	15.3
c	0.1 norm. <i>H₂SO₄</i>	3.51	2.48	75	1.55	4.54	31.8	21.8	23.9	54.9	54.6
d	0.1 norm. <i>H₂SO₄</i>	5.55	5.55	97	2.14	4.95	79.0	47.6	48.1	126.4	126.8
e	0.1 norm. <i>H₂SO₄</i>	3.00	3.00	97	1.42	1.55	6.8	62.0	—	68.3	68.8

ment des Losreissens durch Oberflächenkräfte und hydrostatische Kräfte bestimmt, so dass andere Kräfte (z. B. kataphoretische) hier praktisch keine Rolle spielen können.

Gleichung (1) zeigt, dass die Grösse V_{eg} , wenigstens solange $\theta < 90^\circ$ ist³⁾, kleiner als die Kraft $\pi a \sigma \sin \theta$ sein muss, falls nur Oberflächenkräfte das Haften des Bläschens bedingen. Dieser Schluss konnte an einer grossen Anzahl von Versuchen vollständig bestätigt werden (Tabelle 1, Spalte 8 und 9). Bei diesen Versuchen wurden Winkel und Dimensionen des Bläschens visuell bestimmt, und zwar möglichst nahe dem Moment des Losreissens.

Wie schon erwähnt, führt die Betrachtung des experimentellen Materials zum Schluss, dass die Grösse der entwickelten Bläschen unter allen Bedingungen durch die Grösse des Randwinkels bestimmt wird. Damit aber der Randwinkel seinerseits eindeutig durch das Potential der Elektrode definiert wird, muss eine Reihe von Bedingungen erfüllt werden: Die Metalloberfläche muss vollständig sauber und genügend glatt sein, ferner muss der Prozess des Wachsens des

1) Die Photographie des Bläschens, welche für die Berechnung verwendet wurde, konnte hier aus technischen Gründen nicht reproduziert werden. Fig. 4a stellt ein anderes Bläschen im Moment des Abreissens dar, welches ungefähr denselben Randwinkel hatte. 2) Mittelwerte aus Daten, die nach (4) und (4a) berechnet wurden. — Alle Liniendimensionen sind in Millimeter, alle Kräfte in Dyn angegeben. 3) In diesem Falle ist nämlich $p - P_0$ sicher positiv.

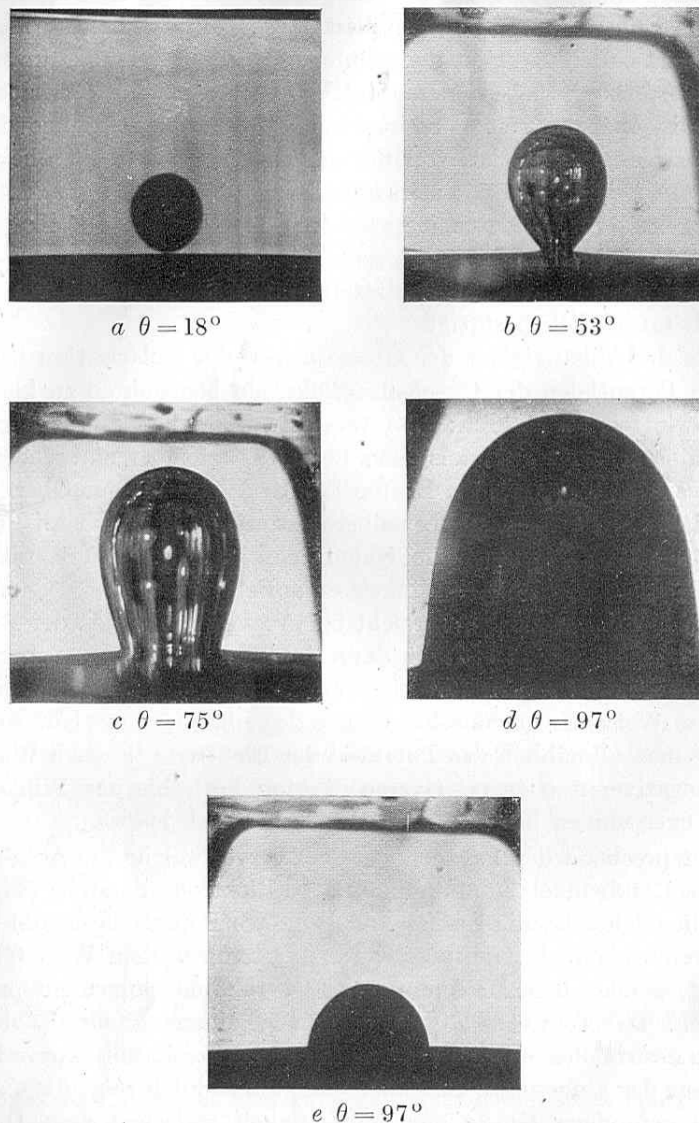


Fig. 4. *a* bis *d* Bläschen nahe dem Losreissen bei verschiedenen Randwinkeln. *e* kleines Bläschen bei grossem Randwinkel, das fest an der Elektrode haftet. Vergrösserung bei *d* 7mal, bei den übrigen Aufnahmen 5.5mal. Die Aufnahmen *b* und *c* sind mit seitlicher Beleuchtung gemacht.

Bläschens genügend langsam vor sich gehen, damit der Gleichgewichtswert des Randwinkels sich einstellen kann. Im Falle fester Metalle können diese Bedingungen nur mit einer gewissen Annäherung verwirklicht werden. Insbesondere erreichen im Falle matter Oberflächen die Randwinkel bei weitem nicht die entsprechenden Gleichgewichtswerte und es reissen sich von der Elektrode kleinere Bläschen ab. Die besten Resultate erhält man mit flüssigen Metallen (Quecksilber). Daher sollte die Abhängigkeit zwischen dem Potential der Elektrode und der Grösse der sich losreissenden Bläschen im Falle von Quecksilber besonders deutlich hervortreten. Dieser Schluss wird von dem Versuch tatsächlich bestätigt.

Um die Abhängigkeit der Grösse d von der Polarisation bei beliebigen Potentialen der Quecksilberelektrode beobachten zu können, wurde wie folgt verfahren: Das Wasserstoffbläschen wurde auf die Quecksilberoberfläche mittels eines in das Quecksilber eintauchenden Rohres aufgesetzt. Um das Haften des Bläschens an der Oberfläche zu erleichtern, wurde die Quecksilberelektrode vorher bis zum Potential 0,5 bis 0,6 Volt gegen die Kalomelektrode polarisiert, welches dem Maximalwert des Randwinkels entspricht.

Wie der Versuch zeigt, erreicht bei grösseren Bläschen der Randwinkel den Gleichgewichtswert dann am schnellsten, wenn man sie durch Vereinigung von vielen kleineren Bläschen herstellt. Nachdem auf diese Weise die gewünschte Grösse des Bläschens erreicht wurde, änderte man allmählich das Potential der Elektrode (je nach Wunsch nach negativeren oder positiveren Werten hin), bis der Winkel so stark abgenommen hatte, dass das Bläschen sich losriss.

Entsprechend der Parabelform der Kurve, welche die Abhängigkeit des Randwinkels vom Potential der Elektrode darstellt (Fig. 1), muss ein solches Losreissen bei Änderung des Potentials sowohl nach negativeren als auch nach positiveren Werten von dem Wert 0,5 bis 0,6 Volt, welches dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht, eintreten. Dabei muss sich das Bläschen bei einem Potential ablösen, welches desto näher an dem Maximum der Elektrokapillarkurve liegt, je grösser das aufgesetzte Bläschen war. Tatsächlich zeigt die experimentell gefundene Kurve der Abhängigkeit zwischen dem Durchmesser der sich losreissenden Bläschen und dem Potential (Fig. 5) dieselbe parabolische Form und das Maximum an derselben Stelle, wie die Elektrokapillarkurve und die Kurve der Abhängigkeit des Randwinkels vom Potential.

Es ist zu bemerken, dass weder die Form, noch die Grösse des Bläschens im Moment des Abreissens von der Vorgeschichte des Bläschens abhängen: Das Verhalten eines elektrolytisch entwickelten Bläschens und eines mechanisch aufgesetzten ist unter gleichen Bedingungen dasselbe. Letzteres folgt sowohl aus Messungen des Gleichgewichtswertes des Randwinkels von Bläschen verschiedenen Ur-

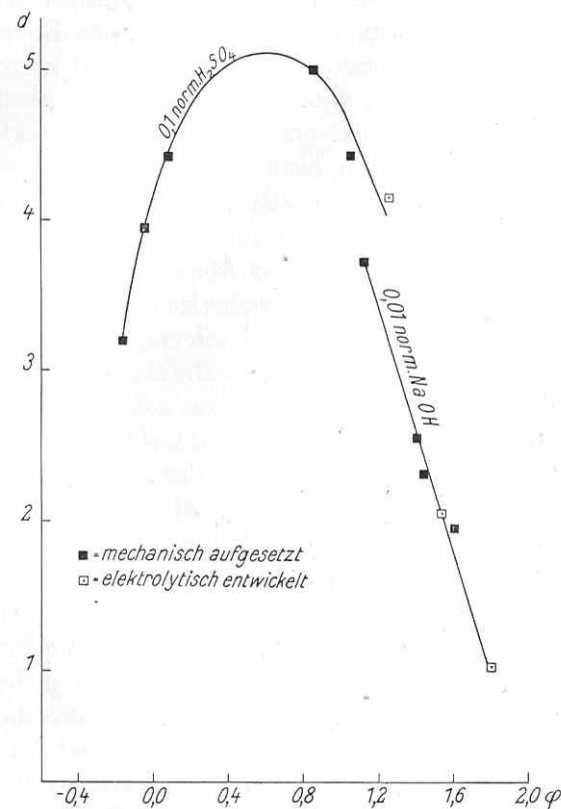


Fig. 5. Abhängigkeit des Durchmessers der sich losreissenden Bläschen vom Potential der Quecksilberelektrode.

sprunges¹⁾ als auch aus dem Umstand, dass beide Arten von Bläschen gleich gut auf die Kurven der Fig. 3 und 5 passen.

Infolge der grossen Überspannung scheidet sich Wasserstoff am Quecksilber nur bei beträchtlichen kathodischen Polarisationen ab.

¹⁾ Siehe Sow. Phys. I, S. 259.

Um das Abscheidungspotential des Wasserstoffes zu erniedrigen und somit die elektrolytische Entwicklung von Bläschen mit grösseren Randwinkeln zu ermöglichen, haben wir in einigen Versuchen folgendes Verfahren benutzt. Zum Elektrolyt wurde eine Platinlösung mit etwa 0.03 mg Platinsalz zugesetzt. Bei der Elektrolyse schied sich an der Quecksilberkathode Platin ab, wodurch das Abscheidungspotential des Wasserstoffes katalytisch heruntersetzt wurde. So beobachtete man in 0.1 norm. H_2SO_4 eine merkliche Entwicklung von Wasserstoff schon bei 0.7 statt 1.2 Volt und in 0.01 norm. $NaOH$ bei 1.25 statt 1.8 Volt. Die an dem „platinieren“ Quecksilber elektrolytisch entwickelten Bläschen erreichen, wie zu erwarten war, bedeutend grössere Dimensionen, als an reinem Quecksilber in derselben Lösung (Tabelle 1), aber fallen natürlich wieder auf dieselbe Kurve, welche die Abhängigkeit zwischen Bläschen Durchmesser und Randwinkel wiedergibt (Fig. 3). Was die Abhängigkeit des Randwinkels vom Potential anbetrifft, so unterscheidet sich dieselbe bei platinierem Quecksilber etwas von derjenigen an reinem Quecksilber, wovon in einer späteren Arbeit die Rede sein wird. Es ist zu bemerken, dass in der Literatur eine Reihe von Hinweisen auf eine Abhängigkeit der Bläschengrösse von der Überspannung am Quecksilber zu finden ist¹⁾. Bei Erniedrigung der Überspannung, die vielleicht durch irgendwelche Verunreinigungen hervorgerufen werden könnte, beobachtete man fest am Quecksilber haftende Bläschen, die beträchtliche Dimensionen erreichen. Bis jetzt gab es aber keine plausible Erklärung dieser Erscheinungen.

Die mit Quecksilber erhaltenen Resultate sind mit der elektrostatischen Theorie von COEHN nicht vereinbar, auch nicht, wenn man den Sitz der elektrostatischen Wirkung auf das Bläschen innerhalb der Doppelschicht selbst verlegt²⁾.

Tatsächlich sollte in 0.1 norm. H_2SO_4 , wo die Bläschen nach COEHN positiv geladen sind, die Anziehung der Bläschen durch die Elektrode und somit auch die Grösse der Bläschen im Moment des Abreissens bei Vergrösserung der Kathodenpolarisation zunehmen. In

¹⁾ Siehe z. B. E. SPITALSKY und N. NEKRASOW, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 321. 1930. ²⁾ Unter dieser Annahme würde die elektrostatische Theorie den Resultaten der Tabellen 1 und 2 nicht mehr widersprechen, denn die elektrostatische Wirkung würde sich nur noch in einer Veränderung des Randwinkels in Abhängigkeit von der Ladung der Bläschen, nicht aber im Auftreten von Zusatzgliedern in Gleichung (2) äussern.

Wirklichkeit beobachtet man aber, wie aus dem Obigen hervorgeht, eine umgekehrte Abhängigkeit. Würde man dagegen den Bläschen eine negative Ladung zuschreiben, so könnte die Abhängigkeit der Bläschengrösse von der Polarisierung im Gebiet der Potentiale, welche dem aufsteigenden Ast der Elektrokapillarkurve entsprechen, nicht erklärt werden. Im allgemeinen Falle kann man behaupten, dass, wenn die Blase sich wie ein geladener Körper verhalten würde, der von der Elektrode angezogen oder abgestossen wird, die Kurve, welche die Blasengrösse mit dem Potential verknüpft, monoton verlaufen sollte, ähnlich wie die Kurve, welche die Abhängigkeit der Adsorption eines Ions vom Potential der Elektrode wiedergibt. Sollte sich ein derartiger Effekt neben der Erhöhung der Benetzbarkeit bei Entfernung vom kapillarelektischen Maximum überhaupt bemerkbar machen, so müsste das Maximum der Bläschengrösse-Potentialkurve gegenüber dem kapillarelektischen Maximum wenigstens stark verschoben sein, wie dies für das Maximum der Adsorption von organischen Dipolmolekülen gilt. Das nahe Zusammenfallen des Maximums der Bläschengrösse-Potentialkurve mit dem kapillarelektischen Maximum zeigt aber, dass das Bläschen sich wie ein ungeladener Körper verhält, der von der Metalloberfläche verdrängt wird, sobald diese positiv oder negativ aufgeladen wird und die Ladungen der Doppelschicht die Dipolmoleküle des Wassers anziehen. Es treten also nur Effekte auf, die von dem Quadrat der Feldstärke in der Doppelschicht, nicht aber von der ersten Potenz abhängen¹⁾. Es wäre trotzdem nicht ausgeschlossen, dass die Eigenladung der Bläschen bei der Untersuchung der Kinetik des Anklebens eines Bläschens an die Metalloberfläche sich bemerkbar machen könnte. Der wesentliche Teil dieser Betrachtungen mit einigen weiteren Angaben ist schon in der mehrfach zitierten Arbeit in Sow. Phys. mitgeteilt worden²⁾.

Bei Betrachtung der Tabelle 1 sieht man, dass ein Abreissen des Bläschens dann eintritt, wenn die Grösse $V_{\theta g}$ etwa zwei Drittel des Wertes von $\pi a \sigma \sin \theta$ erreicht. Das Abreissen verläuft so, dass die Basis des Bläschens sich zuerst sehr langsam und dann, von einem bestimmten Zeitpunkt an (nach welchem wir nicht mehr fotografieren konnten), schnell zusammenzieht. Dabei fliegt fast immer das ganze Bläschen weg. Bei Bläschen mit grossem Randwinkel kommt es auch vor, dass sich zuerst, wie bei fallenden Wassertropfen, eine Verengung ausbildet, an der dann das Zerreißen stattfindet, wobei

¹⁾ A. FRUMKIN, Z. Physik **35**, 792. 1926.

²⁾ Sow. Phys. I, S. 269.

ein kleines Bläschen an der Elektrode zurückbleibt. Im Falle fester Metalle beobachtet man vor dem Losreissen meistens eine Zunahme des Randwinkels über den Gleichgewichtswert hinaus.

Die Form der sich losreissenden Bläschen erinnert bei grossen Randwinkeln sehr an einen abfallenden Wassertropfen, wenn man sich denselben um 180° gedreht denkt. Um eine vollständige Theorie des Abreissens der Bläschen auszuarbeiten, welche auf derselben Basis, wie die Theorie des fallenden Tropfens begründet sein müsste, wird es notwendig sein, kinematographische Aufnahmen des Vorganges der Bläschenentwicklung auszuführen, was wir im weiteren auch zu tun gedenken.

Wir haben bis jetzt die Frage über die Grösse eines isolierten Bläschens behandelt. In der Praxis hängen die Dimensionen der in der Flüssigkeit bei der Elektrolyse aufsteigenden Bläschen nicht nur von der Grösse der an der Elektrode entwickelten Bläschen ab, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit der sich die Bläschen in der Lösung vereinigen. Letzteres Problem steht aber ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Abhandlung¹⁾.

Wir möchten hier auch die Frage über die sogenannten Gasstrahlen nicht näher berühren, welche COEHN bei der Elektrolyse mit hohen Stromdichten an punktförmigen Elektroden beobachtet hat²⁾, und wollen nur erwähnen, dass nach unserer Meinung bei der Deutung dieser Erscheinungen die Kräfte berücksichtigt werden müssten, welche in einem nichthomogenen elektrischen Feld auf Körper einwirken, deren Dielektrizitätskonstante von derjenigen des Mediums verschieden ist.

Um die praktische Bedeutung der hier diskutierten Erscheinungen des Haftens von Bläschen zu illustrieren, möchten wir schliesslich auf

¹⁾ Die Bedeutung der Geschwindigkeit, mit der sich die Bläschen vereinigen, für die Bestimmung der Bläschengrösse beim Durchgang eines Gases durch ein Diaphragma wurde besonders von SCHNURMANN (Z. physikal. Ch. (A) **143**, 456. 1929) betont. Es scheint uns aber, dass bei der Betrachtung der für diese Vereinigung massgebenden Faktoren SCHNURMANN unberechtigtweise die Rolle von Adsorptionserscheinungen und speziell die negative Adsorption der gelösten Neutralsalze und Basen, welche die Bläschen stabilisiert, ausser acht lässt. — Wir möchten hier noch bemerken, dass auch beim Durchgang von Gasen durch ein Diaphragma die Benetzbarkeit des Diaphragmas durch die Lösung von grossem Einfluss auf die Dimensionen der Bläschen sein kann, und zwar auf eine ähnliche Weise, wie im Falle von elektrolytisch abgeschiedenen Bläschen. Bis jetzt wurde dieser Faktor bei der Deutung der hier beobachteten Erscheinungen nicht berücksichtigt (vgl. KAUTSKY und THIELE, Z. anorg. Ch. **152**, 342. 1926). ²⁾ COEHN und NEUMANN, Z. Physik **20**, 68. 1923. COEHN, Z. Elektrochem. **31**, 552. 1925.

eine Beobachtung hinweisen, welche von dem einen von uns (B. KABANOW) während einer auf Vorschlag von Prof. D. W. STEPANOW angestellten Untersuchung über elektrolytische Zinkniederschläge gemacht wurde. Das Zink wurde dabei auf einem dicken Eisendraht aus heisser saurer Lösung bei hohen Stromdichten niedergeschlagen. Die mikroskopische Beobachtung der Oberfläche des Zinkniederschlags zeigte manchmal kleine runde Vertiefungen, welche dadurch entstehen, dass an diesen Stellen der Kathode während der Elektrolyse Wasserstoffbläschen haften blieben. Aus der Anzahl und Grösse dieser Vertiefungen konnte man über die Haftfestigkeit der Bläschen an der

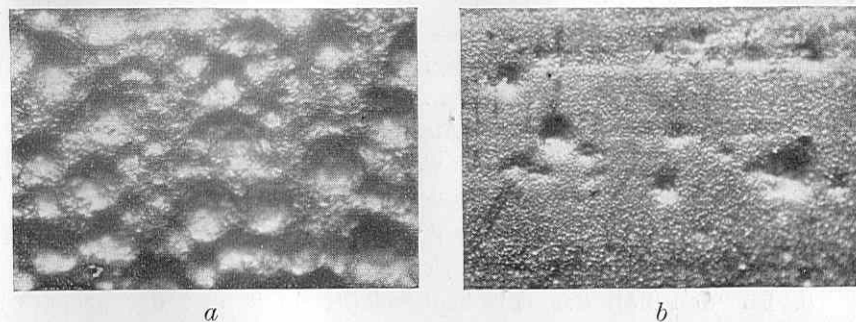


Fig. 6. Vertiefung auf elektrolytischen Zinkniederschlägen. *a* Stromdichte 0.5 A/cm^2 , das Elektrolyt ist bis 0.025 norm. angesäuert. *b* Stromdichte 1.0 A/cm^2 , das Elektrolyt ist bis 0.05 norm. angesäuert.

Elektrode urteilen. Bei der Untersuchung von Niederschlägen, welche unter verschiedenen Bedingungen erhalten waren, stellte es sich heraus, dass mit steigender Stromdichte Anzahl und Grösse der Vertiefungen geringer werden, sogar, wenn der Säuregehalt der Lösung gleichzeitig erhöht wird (Fig. 6).

Vom Standpunkt der hier entwickelten Theorie wird dies dadurch erklärt, dass bei steigender Stromdichte das Kathodenpotential negativer wird und die Randwinkel der Bläschen abnehmen¹⁾, was eine Verminderung ihrer Haftfestigkeit bedingt.

Zusammenfassung.

1. Die von COEHN gegebene Deutung der Grössenänderung von elektrolytisch entwickelten Gasbläschen durch die Einwirkung elektrophoretischer Kräfte ist für gewöhnliche Bedingungen der Elektrolyse

¹⁾ Angaben über die Abhängigkeit des Randwinkels an Zink vom Potential werden in Sow. Phys. II veröffentlicht.

unbefriedigend, da, wie die Rechnung zeigt, die Wirkung dieser Kräfte in solchen Fällen nur verschwindend klein sein kann.

2. Es wird eine andere Erklärung vorgeschlagen, nach welcher die Grösse eines sich von der Elektrode losreissenden Bläschens durch den Randwinkel an der Grenze Elektrode | Lösung | Bläschen eindeutig bestimmt wird. Diese Erklärung stimmt gut überein mit der von COEHN empirisch gefundenen Abhängigkeit der Bläschengrösse von der Zusammensetzung und Konzentration der Lösung, sowie auch von der Richtung und Stärke des Stromes.

3. Es wird experimentell eine Kurve erhalten, welche die Abhängigkeit des Durchmessers eines sich losreissenden Bläschens vom Randwinkel (genauer vom Winkel θ , siehe Fig. 2) wiedergibt. Auf diese Kurve fallen alle Werte, welche mit Quecksilber, Silber und Platin, mit Lösungen von Na_2SO_4 , $NaOH$ und H_2SO_4 bei Konzentrationen von 1- bis 0'001 norm. erhalten wurden.

4. Ferner wurde gezeigt, dass wegen der Abhängigkeit des Randwinkels vom Potential der Elektrode die Grösse der sich losreissenden Bläschen letzten Endes durch den Wert des Potentials bestimmt wird, welches sich bei der Polarisation der Elektrode einstellt.

5. Für den Fall der Quecksilberelektrode konnte der gesamte Verlauf der parabolischen Kurve der Abhängigkeit des Durchmessers der sich losreissenden Bläschen vom Potential der Elektrode verfolgt werden, wobei festgestellt wurde, dass die genannte Kurve, gemäss der hier entwickelten Theorie, tatsächlich parallel der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers verläuft.

6. Zur quantitativen Prüfung der Theorie wurde auf Grund experimenteller Daten das Gleichgewicht der Kräfte berechnet, welche auf das Bläschen wirken. Die Rechnung zeigte, dass bis zum Moment des Losreissens der Gleichgewichtszustand des Bläschens vollständig bestimmt wird durch die Kräfte der Oberflächenspannung, des hydrostatischen Druckes und des Gasdruckes im Innern des Bläschens. Es ist somit überflüssig, zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen irgendwelche zusätzliche Annahmen über die auf das Bläschen wirkenden Kräfte heranzuziehen.

7. Die praktische Bedeutung der Theorie wird an dem Beispiel der Zinkelektrolyse erörtert.

Moskau, Karpow-Institut für physikalische Chemie.

April 1933.

Printed in Germany.