KAPILLARELEKTRISCHE ERSCHEINUNGEN UND BENETZUNG VON METALLEN DURCH ELEKTROLYT-LÖSUNGEN. II.[1]

Von A. Gorodetzkaja und B. Kabanow.

(Eingegangen am 17. Juli 1933.)

Messungen des Randwinkels an Platin, Zink, Silber, Gallium und Thalliumamalgam in Elektrolytlösungen bei verschiedenen Polarisationen. Bestimmung der Lage des Maximums des Randwinkels für Platin, platiniertes Quecksilber, Silber, Gallium und Thalliumamalgam.

Die grösste Schwierigkeit bei der Bestimmung von Randwinkeln an festen Metallen besteht in der Herstellung einer glatten Metalloberfläche, auf welcher sich das Bläschen ungehindert bewegen kann, ohne Hysteresiserscheinungen aufzuweisen. Wie der Versuch zeigte, führt das übliche Polieren, offenbar infolge einer ungenügenden Reinheit der entstehenden Oberfläche, nicht zum Ziel. Die besten Resultate erhielten wir an Oberflächen, die nach folgenden Methoden hergestellt wurden: Spalten eines Einkristalls (Zn), Niederschlagen des Metalls auf poliertem Glas (Ag) und schliesslich Benutzung von gewalzter und geglühter Folie (Pt). Wir glauben, dass im Falle von polykristallinischen Materialien auch die parallele Orientierung der Kristalle eine grosse Bedeutung hat.

Aber auch mit den besten von uns erhaltenen Oberflächen gelang es nicht, Hysteresiserscheinungen vollständig auszuschliessen und eine völlige Reproduzierbarkeit zu erreichen. Bei wiederholter Messung einer und derselben Kurve beobachtete man eine merkliche Verminderung der Beweglichkeit des Bläschens, und die Kurve wurde flacher. Fig. 1 zeigt uns diese Erscheinung am Beispiel des Zinkeinkristalls (ϑ Randwinkel, φ Polarisation). Die Pfeile geben an, in welcher Reihenfolge die Polarisationen sich änderten.

---

[1] Sow. Phys 1, 255, 1932.

Die grösste Abnahme der Beweglichkeit beobachtet man bei anodischer Polarisation; starke kathodische Polarisation stellt bis zu einem gewissen Grade die ursprüngliche Beweglichkeit wieder her. Bei äusserster kathodischer Polarisation werden die Randwinkel verschiedener Bläschen auch an ungenügend glatten und homogenen Oberflächen einander gleich, was ebenfalls auf eine Zunahme der Beweglichkeit des Bläschens bei kathodischer Polarisation hinweist. Als Beispiel können wir die Kurven anführen, welche mit drei verschiedenen Bläschen an einer misslungenen Spaltfläche eines Zinkeinkristalles (Fig. 2) erhalten wurden, an der die Bläschen keine genügende Beweglichkeit aufwiesen.

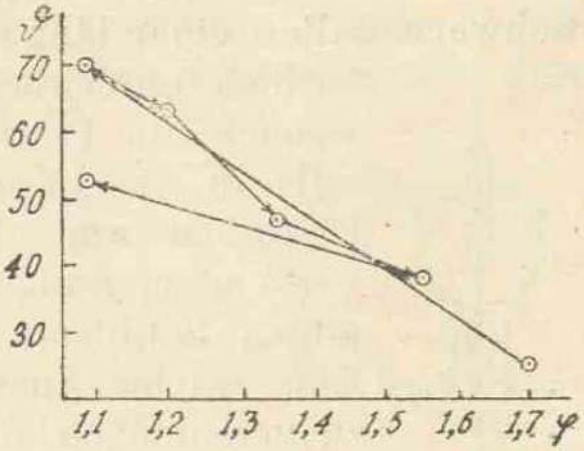

Fig. 1.

Trotz verschiedener Neigung zeigen alle Kurven immerhin eine gleichsinnige Änderung des Randwinkels mit der Polarisation. Man kann annehmen, dass an einer ideal glatten und reinen Metalloberfläche, die sich in ihren Eigenschaften einer Flüssigkeitsoberfläche nähert, die Randwinkelkurve unter Wahrung des allgemeinen Charakters noch bedeutendere Änderungen des Randwinkels, als die von uns beobachteten, aufweisen müsste.

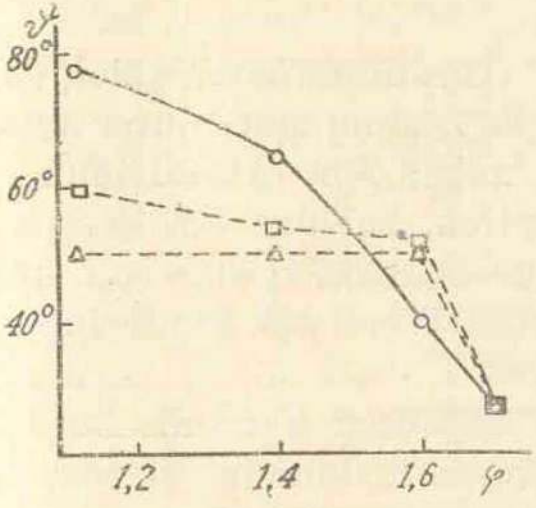

Fig. 2.

Die weiter angeführten Kurven stellen (ausser Zn) Mittelwerte von mehreren Messungen dar, wobei bei anodischer Polarisation die Randwinkel an verschiedenen Proben sich um 5-6° unterschieden, bei kathodischer Polarisation dagegen nicht mehr als um 2-3°. In manchen Fällen zeigten aber die Bläschen überhaupt keine genügende Beweglichkeit — die Randwinkel änderten sich nicht mit der

Polarisation. Die mit solchen Proben erhaltenen Resultate wurden verworfen.

Eine Beschreibung der bei diesen Messungen benutzten Anordnung findet sich in der ersten Mitteilung. Die Lösung wurde zunächst zur Entfernung der letzten Spuren von Schwermetallen einer längeren Elektrolyse mit einer Platinkathode unterworfen und mit Wasserstoff gesättigt, wonach ein Plättchen des zu untersuchenden Metalls in die Lösung eingeführt wurde. Mit dem Plättchen war ein Draht aus demselben Metall verbunden, welcher mit Hilfe eines halbkugelförmigen Schliffes befestigt war, wie Fig. 3 zeigt. Eine solche Anordnung ermöglicht es das Metall zu verschieben, und der glatten Metalloberfläche, welche bei unseren Messungen stets nach unten gerichtet war, eine horizontale Lage zu geben, wobei der Apparat luftdicht verschlossen bleibt.

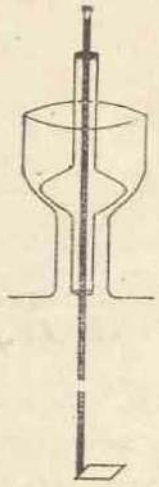

Fig. 3.

Die Randwinkel wurden auf dieselbe Art wie in der ersten Mitteilung gemessen, oder aus dem Bläschendurchmesser (gewöhnlich 0,2-0,3 mm) und dem Durchmesser seiner Basis, welche mit Hilfe eines Okularmikrometers bestimmt wurden, berechnet.

Zum Schutze des Metalls gegen Oxydation befand sich das letztere nach dem Eintauchen in die Lösung stets unter einer kathodischen Polarisation, welche nahe dem Abscheidungspotential von H_2 lag. Die Polarisation, bei der die Messung vorgenommen wurde, wurde nur für kurze Zeit angelegt, und zwar solange, bis sich ein konstanter Wert des Randwinkels einstellte.

Die angeführten Potentialwerte bedeuten kathodische Polarisationen, gemessen gegen die Normalkalomelelektrode.

Platin. Auf Platin zeigten die Gasbläschen eine grössere Beweglichkeit als auf den anderen untersuchten festen Metallen. Eine merkliche Beweglichkeit der Bläschen konnte schon auf unpoliertem Platinblech (0,3 mm) beobachtet werden. Glühen eines dicken Platindrahtes im Vakuum oder in Wasserstoff mit Hilfe eines elektrischen Stromes ergab nur eine geringe Erhöhung der Beweglichkeit. Die grösste

Beweglichkeit wird auf spiegelglänzend gewalzter Platinfolie (0,015 mm) beobachtet. Offenbar wird das Gleiten der Bläschenwände auf der Metalloberfläche durch die gleichmässige Orientierung der Kristallite begünstigt. Die besten Resultate und die grösste Reproduzierbarkeit erhielten wir bei Benutzung folgender Messmethode: die Elektrode wurde zuerst stark kathodisch polarisiert (bis zu einer Spannung nahe dem Abscheidungspotential des Wasserstoffs), und wurde dann möglichst rasch, etwa im Laufe einer Sekunde, auf dasjenige Potential gebracht, unter welchem die Messung des Randwinkels vorgenommen wurde. Die Wirkung der Vorpolarisation auf die Beweglichkeit der Bläschen hängt wahrscheinlich zum Teil mit einer Zerstörung von Oxydschichten, zum Teil mit einer Desorption von Spuren organischer Verunreinigungen zusammen.

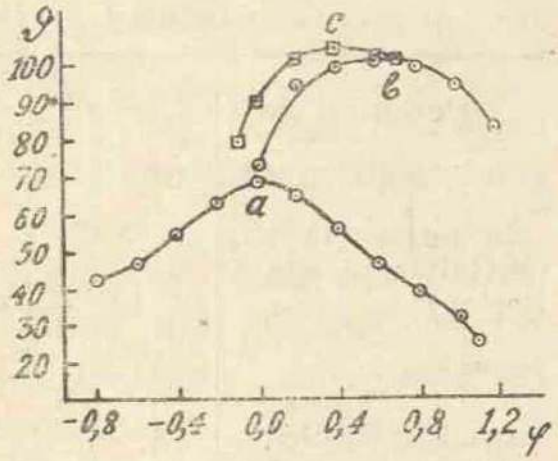

Fig. 4. Randwinkelkurven: *a* — Platin in norm. Na_2SO_4, *b* — Hg in norm. Na_2SO_4, *c* — platiniertes Hg in 0,1 norm. H_2SO_4.

Wie ersichtlich, liegt das Maximum der Kurve in neutralem und angesäuertem Na_2SO_4 bei einem Potential von 0,00 - 0,02 Volt, d. h. um etwa 0,5 Volt anodischer als beim Quecksilber (vergl. Fig. 4, *a*).

Bei den anderen untersuchten Lösungen gelang es nicht die Lage des Maximums zu bestimmen. So erwies sich in norm. H_2SO_4 die Beweglichkeit als zu gering — wahrscheinlich deshalb, weil wegen Wasserstoffabscheidung keine genügend hohen Kathodenpolarisationen erzielt werden konnten, um die Oberfläche zu reinigen. In norm. $Na_2SO_4 + 0{,}01$ oder 0,1 norm. NaOH gelang es auch nicht, die Lage des Maximums zu ermitteln. Zuverlässige Werte wurden nur am Ende des kathodischen Astes der Kurve erhalten, wo bei 1,0 der Randwinkel 30° und bei 1,3 15° betrug.

In der ersten und zweiten Zeile der Tab. 1 wurden alle Punkte, mit Ausnahme des äussersten kathodischen, durch Übergang von kleineren Winkeln zu grösseren erhalten. Um

festzustellen, inwiefern die gemessenen Winkel Gleichgewichtswerten entsprechen, erschien es von Interesse auch Messungen in entgegengesetzter Richtung auszuführen. Dies ist uns im Gebiete des kathodischen Astes der Kurve (Tabelle 1, Zeile 3) gelungen. Die Werte zeigen, dass wir es beim Platin mit Winkeln zu tun haben, die, wenigstens auf dem kathodischen Ast,

Tabelle 1.

Randwinkel der Wasserstoffbläschen auf Pt.

Potential	−0,8	−0,6	−0,4	−0,2	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	Anmerkung
In norm. Na_2SO_4 (Mittelwerte aus 5 Serien)	43°	47°	55°	63°	68°	65°	56°	47°	39°	32°	Vor jeder Messung wurde die Elektrode bis auf 1,0 V, in sauren Lösungen bis auf 0.6 V polarisiert.
In norm. Na_2SO_4 + + 0,1 norm. H_2SO_4 (eine Beobachtungsserie)	42°	48°	51°	62°	68°	65°	55°	45°	—	—	
In norm. Na_2SO_4 + + 0,001 norm. H_2SO_4 (eine Serie)				↓ 64°→54°→45°→38°→30° ↑							Das Potential wurde im Sinne der Pfeile von 1,0 an verändert.

sich den Gleichgewichtswerten nähern. Es ist zu bemerken, dass bei den Messungen an Platin die Beweglichkeit der Bläschen sich während vieler Stunden nicht ändert, falls nur die nötigen Vorsichtsmassregeln eingehalten werden, nämlich völliger Ausschluss von Sauerstoff in der Lösung und periodische Polarisation der Kathode während einiger Minuten.

Alle angeführten Messungen wurden in einer Wasserstoffatmosphäre und mit Wasserstoffbläschen ausgeführt. Die Berührung der Wasserstoffbläschen mit der Platinelektrode bei Potentialen, welche anodischer als das Ruhepotential des Platins in Wasserstoff sind, ergibt natürlich keine Gleichgewichtszustände. Dies äussert sich unter anderem auch darin, dass bei anodischer Polarisation das Bläschen unter Verbrauch von Wasserstoff langsam kleiner wird.

Um den möglichen Einfluss dieses Vorganges auf den Randwinkel festzustellen, wurden auch Messungen mit sorgfältig von Sauerstoff befreitem Stickstoff ausgeführt. Das Stickstoffbläschen wurde mechanisch auf die untere Oberfläche der Elektrode aufgesetzt. Unter diesen Bedingungen zeigte das Stickstoffbläschen im Gebiete des kathodischen Astes bei Potentialen, bei welchen noch keine Wasserstoffentwicklung stattfand, fast die gleiche Beweglichkeit wie das Wasserstoffbläschen. Bei negativen Potentialen verloren die Stickstoffbläschen ihre Beweglichkeit.

Auf dem kathodischen Ast bis zum Maximum erhielten wir für das Stickstoffbläschen fast dieselben Randwinkelwerte wie für das Wasserstoffbläschen (erstere waren um 1-2° kleiner als letztere). Dies weist darauf hin, dass wenigstens in diesem Teile der Kurve der Einfluss des Elektrodenvorganges auf den Randwinkel unbedeutend ist, und bestätigt die Richtigkeit des gefundenen Maximums (0,0 Volt).

Nach Messungen, die in unserem Laboratorium nach einer Adsorptionsmethode von A. Schlygin ausgeführt wurden, liegt der Nullpunkt der Ladung von platiniertem Platin bei 0,15 Volt.[1]

Spätere, noch unveröffentlichte Adsorptionsversuche haben gezeigt, dass der Bau der Doppelschicht auf Platin bei gegebenem Potential (und also auch die Lage des Nullpunktes) vom p_H der Lösung und davon, wie die Potentialänderung ausgeführt wurde (ob durch Polarisation oder Verdrängung von H_2 durch O_2) merklich abhängt.

Diese Undefiniertheit hängt damit zusammen, dass das Potential der Platinelektrode nicht nur durch die Ionendoppelschicht, sondern auch durch atomar adsorbierte Gase bestimmt wird. Versuche zur Klärung dieser Beziehungen sind im Gange und endgültige Schlüsse werden erst nach ihrer Beendigung möglich sein.

Die beobachtete bedeutende Verminderung der Beweglichkeit der Stickstoffbläschen bei negativen Potentialwerten hängt wahrscheinlich mit der Bildung der Oxydschicht zusammen, welche bei anodischer Polarisation des Platins erhal-

[1] Sow. Phys. 4, 247, 1933.

ten wird. Die Gegenwart des Wasserstoffbläschens erschwert wahrscheinlich die Bildung der Oxydschicht, wodurch die Messung der Randwinkel im Gebiete des anodischen Astes der Kurve ermöglicht wird.

Platiniertes Quecksilber. Bekanntlich ist Platin in Quecksilber wenig löslich. Durch Elektrolyse kann aber Platin auf einer Quecksilberoberfläche abgeschieden werden; da die gebildeten dünnen Platinschichten die Eigenschaften eines festen Körpers zeigen, so kann man sich vorstellen, dass sie als Inselchen auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmen oder letzteres in Form einer festen von Spalten durchzogenen Rinde bedecken.

Eine solche Oberfläche muss offenbar die Oberflächenspannung von reinem Quecksilber aufweisen, da bei Vergrösserung der Oberfläche nur derjenige Teil der letzteren vergrössert wird, welcher durch Platin nicht bedeckt ist. Die Benetzbarkeit einer solchen Oberfläche muss sich aber von der Benetzbarkeit von reinem Quecksilber unterscheiden, da die Ränder des Bläschens teilweise die Platinkristalle durchsetzen.

Der Versuch zeigt (Fig. 4, *c*), dass das Maximum der Randwinkelkurve bei platiniertem Quecksilber im Vergleich mit der Kurve von reinem Quecksilber (Fig. 4, *b*) tatsächlich verschoben ist und zwischen den Maxima für reines Quecksilber und für Platinfolie liegt.

Tabelle 2.

Metall	Elektrolyt	Maximum der Randwinkelkurve	Maximum der Elektrokapillarkurve
Hg	norm. H_2SO_4	0,58	0,52
Hg	0,01 norm. H_2SO_4	0,53	0,49
Hg platiniert	0,1 norm. H_2SO_4	0,43	0,48
Platin	norm. Na_2SO_4 + + 0,1 norm. H_2SO_4	0,0	

Die Elektrokapillarkurve von platiniertem Quecksilber wurde aus der Änderung der Höhe eines flachen Tropfens

in unserem Apparat bestimmt (absolute Werte der Oberflächenspannung wurden dabei nicht ermittelt). Wie aus Tabelle 2 und Fig. 5, *b* ersichtlich, ist das Maximum dieser Kurve innerhalb der Versuchsfehler im Vergleich zum Maximum von reinem Quecksilber nicht verschoben (Fig. 5, *a*).

Zinkeinkristalle. Zur Herstellung einer Spaltfläche wurde das Einkristallstäbchen mit Paraffin bedeckt, durch flüssige Luft gekühlt, unter der Elektrolytlösung gespalten und dann rasch in das Messgefäss übergeführt.

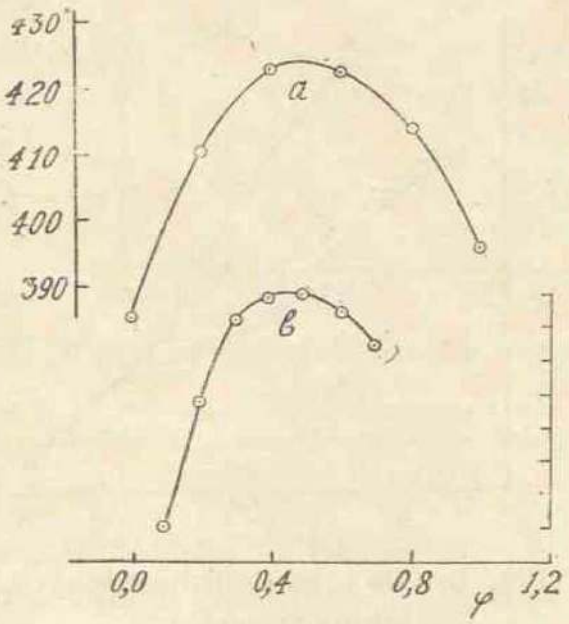

Fig. 5. Elektrokapillarkurve:
a — Hg in norm. H_2SO_4 in abs. Einh.
b — platiniertes Hg in 0,1 norm. H_2SO_4 im willkürlichen Mass.

Wir verfügten über zwei Einkristalle: das eine war aus Zink „Kahlbaum" im physikalisch-technischen Institut in Leningrad im Laboratorium von Prof. Obreimow und das andere aus besonders reinem destillierten Zink (von der New-Jersey Zinc Company) [1] im physikalisch-technischen Institut des Urals (Laboratorium von Prof. Dorfmann) hergestellt.

Es stellte sich heraus, dass auf Zink die Bläschen nur in angesäuerten Elektrolytlösungen eine genügende Beweglichkeit zeigten; in neutralen Lösungen wurde die Spaltfläche sehr bald matt (Hydroxydschicht).

Die mit norm., mit H_2SO_4 angesäuerter Na_2SO_4-Lösung gewonnenen Werte sind auf Fig. 6 dargestellt. Leider gelang es nur, den fallenden Ast der Kurve zu erhalten, da bei anodischer Polarisation die Bläschen ihre Beweglichkeit verlieren. Auch in einer KJ-Lösung verliert das Bläschen seine Beweglichkeit. In 0,01 norm. und norm. H_2SO_4 waren die Messungen durch Wasserstoffentwicklung beim Einsenken

[1] Dieses Zink erhielten wir durch die Liebenswürdigkeit von Dr. P. Rosbaud, Berlin, dem wir auch hier unseren besten Dank ausdrükken möchten. Wir sind auch Prof. Obreimow und Prof. Dorfmann zu grossem Dank verpflichtet.

des Metalls in die Lösung verhindert; immerhin gelang es festzustellen, dass bei 0,98 Volt die Bläschen in diesen Lösungen unter einem Winkel von 88 - 86° sitzen.

Silber. Wie oben erwähnt, liefern die gewöhnlichen Poliermethoden keine für die Messungen geeignete Silberoberfläche. Eine gute Oberfläche wurde auf folgendem Wege erhalten. Eine optisch glatte Glasplatte wurde zunächst chemisch versilbert (Reduktion einer ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösung mit Seignette-Salz) und dann in ein Cyanidbad übergeführt, wo durch Elektrolyse die Silberschicht bis 0,01 - 0,02 mm. verdickt werden konnte. Dann wurde der Silberfilm vom Glas abgezogen, an eine Silberplatte befestigt, so dass die früher dem Glase zugewandte Oberfläche jetzt frei blieb, und in die Messlösung eingesenkt. Wie der Versuch zeigte, erhalten die Bläschen auf einer solchen Oberfläche die nötige Beweglichkeit erst nach kathodischer Vorpolarisation während $^1/_2$ - 1 Stunde in angesäuerter Lösung. Während der Messung änderten wir die Polarisation nach derselben Methode, wie bei Platin, wobei sämtliche Punkte durch Übergang von der maximalen kathodischen Polarisation zu derjenigen, bei der gemessen wurde, erhalten wurden.

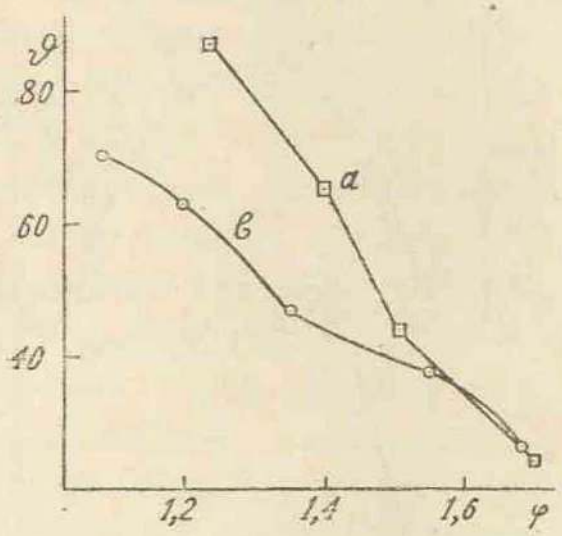

Fig. 6. Randwinkelkurven von Zinkeinkristallen:
a — Zink „Kahlbaum", *b* — Zink „New Jersey Zink Co".

Fig. 7 enthält die Kurven, welche mit Silber in neutraler (*a*) und in angesäuerter Na_2SO_4-Lösung (*b*) gewonnen wurden. Um beide Kurven mit derselben Oberfläche aufnehmen zu können, verfuhren wir so, dass nach der Messung in angesäuerter Lösung dieselbe unter Luftabschluss mit einer gemessenen und mit Wasserstoff gesättigten Menge Alkali neutralisiert wurde. Wie aus Fig. 7 ersichtlich, liegt für Silber das Maximum der Kurve ungefähr bei — 0,3 Volt. Diese Zahl kann aber keine grossen Ansprüche auf Genauigkeit erheben.

In alkalischer Lösung zeigt das Bläschen einen kleineren Randwinkel als in neutraler, verliert aber bald jede Beweglichkeit, so dass die Aufnahme der Kurve misslang.

Die Beweglichkeit des Bläschens ist beim Silber geringer, als in den anderen untersuchten Fällen, und man kann mit Bestimmtheit behaupten, dass die dem Gleichgewicht entsprechenden Randwinkel des Bläschens auf einer ideal glatten Silberoberfläche im Gebiete des aufsteigenden Astes und des Maximums merklich grösser sein müssten, als die von uns gemessenen. In einzelnen Fällen haben wir Randwinkel von 65 - 66° beobachtet.

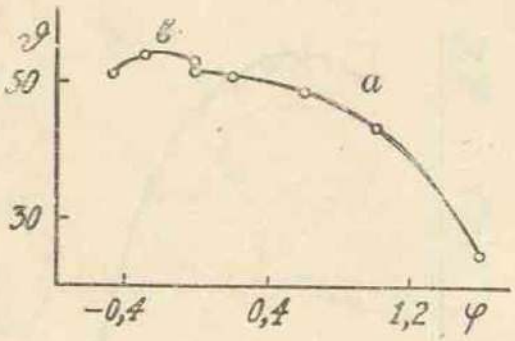

Fig. 7. Randwinkelkurve von Silber:
a — in neutraler, *b* — in angesäuerter Na_2SO_4 - Lösung.

Wir untersuchten auch den Einfluss des Cl′ - Ions auf den Gang der Kurve. Nach der Messung in der Na_2SO_4 - Lösung wurde dieser eine konzentrierte mit H_2 gesättigte KCl - Lösung zugegeben, so dass die ganze Lösung schliesslich in Bezug auf KCl 0,5 normal war. Im ersten Moment nach der Zugabe von KCl zeigte der Randwinkel des auf der Metalloberfläche sitzenden Bläschens eine merkliche Verminderung (von 45,5° auf 33°); dann findet aber wieder eine Zunahme bis zum ursprünglichen Wert statt. Man kann annehmen, dass das Cl′ - Ion nicht sofort in die Schicht unter dem Bläschen eindringt, weshalb das Gleichgewicht sich nur allmählich einstellt. Einen merklichen Unterschied in der Gleichgewichtsadsorption des Cl′ - Ions auf der freien Silberoberfläche und in der Schicht unter dem Bläschen konnten wir nicht feststellen. Weitere Messungen in dieser Lösung misslangen, weil das Bläschen rasch seine Beweglichkeit verliert.

Flüssiges Gallium. Auf der Oberfläche des flüssigen Metalls zeigt das Bläschen eine bedeutend grössere Beweglichkeit als auf den festen Metallen, und die Hysteresiserscheinungen fehlten hier fast gänzlich. Trotz der leichten Oxydierbarkeit des Galliums gelang es uns, eine reine Metalloberfläche durch Eingiessen des Metalls durch einen Kapillartrichter in die mit Wasserstoff gesättigte Lösung und

nachfolgende mehrmalige Erneuerung der Metalloberfläche herzustellen. Die Messungen wurden bei 35° ausgeführt, wobei die Lösung von unten elektrisch geheizt wurde.

Fig. 8 stellt die Randwinkelkurve dar, die mit norm. KCl + + 0,01 norm. HCl erhalten wurde.

Das Maximum der Kurve entspricht ungefähr 1,2 Volt, während das Maximum der Elektrokapillarkurve für norm. KCl + 0,1 norm. HCl bei einem Potentialwert von 0,9 Volt,[1] d. h. bedeutend anodischer, liegt.

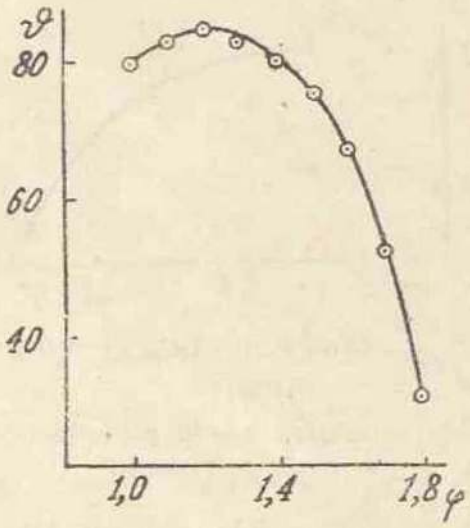

Fig. 8. Randwinkelkurve von Gallium im norm. KCl + 0,01 norm. HCl.

Bei anodischeren Potentialen, z. B. bei 0,7 Volt nimmt der Randwinkel schnell ab (bis 21°). Wie schon in der Arbeit von Frumkin und Gorodetzkaja[1] erwähnt wurde, bildet sich bei diesen Potentialen allmählich eine Oxydhaut auf der Metalloberfläche. Die Verminderung des Randwinkels hängt offenbar mit dieser Erscheinung zusammen. In unserer Lösung wird die Oxydhaut bei einer Polarisation von 0,9 Volt sichtbar; es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Bildung der Oxydhaut schon bei 1,1 - 1,0 Volt beginnt. Es ist möglich, dass bei diesen Messungen die Oxydhaut bei anodischer Polarisation sich früher bildet als im Kapillarelektrometer. Dadurch könnte die Verschiebung des Maximums nach der kathodischen Seite erklärt werden.

In neutraler Lösung misslangen die Messungen infolge Bildung der Oxydhaut und Verlust der Beweglichkeit. In alkalischer Lösung konnten die ϑ-Werte bei 1,6 und 1,8 V gemessen werden; diese waren 60° bzw. 25°.

Aus der ϑ-φ-Kurve konnte die σ_{13}-φ-Kurve nach der im ersten Teil angeführten Formel berechnet werden (σ_{13} bedeutet die Grenzflächenspannung Metall/Bläschen). Die Werte für die Grenzflächenspannung Metall/Lösung entnah-

[1] Frumkin und Gorodetzkaja, ZS. f. phys. Chem. **136**, 451, 1928.

men wir bei dieser Berechnung der in der früheren Arbeit angeführten Elektrokapillarkurve.

Wie aus Fig. 9 ersichtlich, hat beim Gallium die σ_{13}-φ-Kurve denselben Charakter wie beim Quecksilber.

Mit festem Gallium misslangen die Messungen. Trotz langsamen Abkühlens, welches einige Stunden dauerte, erhielten wir keine genügende glatte Oberfläche des festen Metalls.

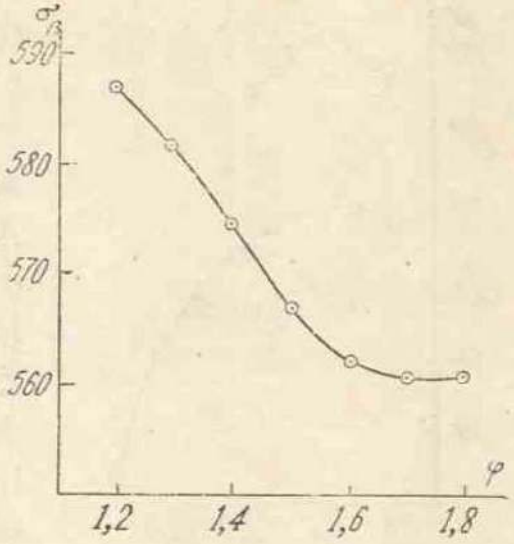

Fig. 9. σ_{13}-φ-Kurve von Gallium.

Thalliumamalgam (41%). Elektrokapillare Messungen mit Thalliumamalgamen verschiedener Konzentrationen wurden in diesem Laboratorium schon früher ausgeführt.[1] In der vorliegenden Arbeit wurde die Randwinkelkurve eines 41% Tl-Amalgams in norm. Na_2SO_4 + 0,01 norm. H_2SO_4 und in norm. Na_2SO_4 + 0,01 norm. NaOH gemessen (Fig. 10). Das Maximum dieser Kurve liegt bei etwa 0,95 und stimmt somit mit dem Maximum der Elektrokapillarkurve (0,93) gut überein. Wie aus Fig. 10 ersichtlich, liegt die Kurve der alkalischen Lösung in dem der Messung zugänglichen Gebiet um etwa 20°-23° niedriger als die der sauren Lösung.

Bei den Messungen mit Quecksilber haben wir eine ähnliche Wirkung des OH′-Ions, die aber weniger ausgeprägt war, schon beobachtet (die Verminderung des Randwinkels bei Alkalisierung der Lösung betrug nicht mehr als 5°). Wir haben diese Erscheinung durch eine negative Adsorption des Alkalis in der Schicht unter dem Bläschen zu deuten versucht. Im Falle des Tl-Amalgams ist aber der Effekt zu gross, um auf diese Weise erklärt zu werden. Man könnte auch annehmen, dass in Gegenwart des OH′-Ions eine Verminderung der Oberflächenspannung an der Grenze Metall/Lösung, infolge der Bildung einer adsorbierten oder chemisch-gebundenen Hydroxydhaut auftritt. Ein Effekt dieser Art tritt bei Messungen mit dem Kapillarelektrometer allerdings nicht auf. Die Grenz-

[1] Frumkin und Gorodetzkaja, ZS. f. phys. Chem. **136**, 215, 1928.

flächenspannung Metall/Lösung hängt sowohl beim Hg, wie bei Tl-Amalgam im betreffenden Intervall der Polarisationswerte vom p_H der Lösung nicht ab. Es war aber immerhin möglich, dass die Oxydhaut, welche im Kapillarelektrometer nicht zum Vorschein kommt, unter anderen Versuchsbedingungen, mit denen wir bei Messungen des Randwinkels zu tun haben, doch eine Rolle spielt.

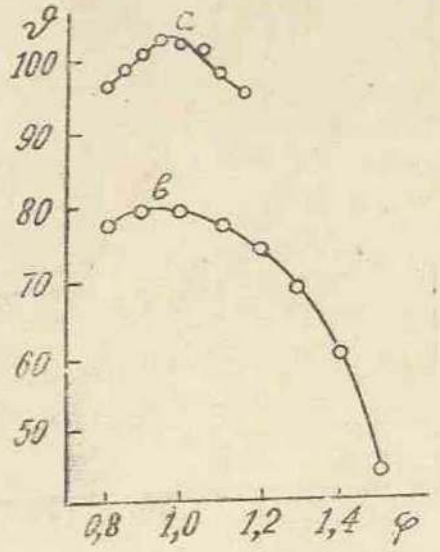

Fig. 10. Randwinkelkurve von 41% Tl-Amalgam: *a* — in norm. Na_2SO_4 + 0,01 norm. H_2SO_4, *b* — in norm. Na_2SO_4 + 0,01 norm. NaOH.

Es erschien uns daher zweckmässig, Messungen der Grenzflächenspannung Amalgam/Lösung unter denselben Bedingungen, wie die Messungen des Randwinkels, auszuführen. Zu diesem Zwecke benutzten wir die Methode der flachen Tropfen. Nachdem eine bestimmte Tropfenhöhe in der angesäuerten Lösung bei konstantem Potential fixiert wurde, gossen wir vorsichtig 0,5 cm^3 konzentrierter (6 norm.) mit H_2 gesättigter NaOH-Lösung auf die Metalloberfläche. Im ersten Moment zog sich der Tropfen ein wenig zusammen, aber sodann kehrte der Tropfen wieder genau in die ursprüngliche Lage zurück. Der Versuch wurde bei 1,2 Volt mehrmals mit allen möglichen Vorsichtsmassregeln wiederholt. Es ändert sich also die Grenzflächenspannung Amalgam/Lösung auch unter diesen Bedingungen nicht merklich beim Übergang von saurer zu alkalischer Lösung und der Unterschied in den Randwinkelwerten bleibt vorläufig unerklärt.

Zusammenfassung.

In der Tabelle 3 sind für die von uns untersuchten Metalle die Potentialwerte, welche dem Maximum des Randwinkels entsprechen, zusammengestellt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, wie wenig die Annahme von Möller[1] über das Zusammenfallen der Randwinkelmaxima für verschiedene Metalle der Wirklichkeit entspricht.

[1] ZS f. phys. Chem. **65**, 226, 1908.

Tabelle 3.

Metall	Lösung	Maximum der Randwinkelkurve	Maximum der Elektrokapillarkurve
Quecksilber	norm. Na_2SO_4	0,56	0,48
Platin	norm. Na_2SO_4 angesäuert	0,0	—
Hg platiniert	0,1 norm. H_2SO_4	0,43	0,48
Silber	norm. Na_2SO_4 angesäuert	− 0,3	—
Gallium	norm. KCl + 0,01 norm. HCl	1,2	0,9
Tl - Amalgam (41%)	norm. Na_2SO_4 angesäuert	0,95	0,93

Prof. A. Frumkin sind wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

Karpow Institut für Physikalische Chemie. Moskau.