

Dampfdruckabnormitäten bei kapillaraktiven Amalgamen

Autor(en): **Halban, Hans H. von jun.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **8 (1935)**

Heft I

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110518>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Dampfdruckabnormitäten bei kapillaraktiven Amalgamen

von Hans H. von Halban jun.

(18. XII. 34.)

POHL und PRINGSHEIM beobachteten, dass die photoelektrische Empfindlichkeit flüssiger Amalgame der Alkalimetalle von der Konzentration weitgehend unabhängig ist. Es wird gezeigt, dass diese bis jetzt unaufgeklärte Erscheinung eine Folge der Kapillaraktivität dieser Legierungen ist. Selbst hochverdünnte Amalgame reichern in ihrer Oberfläche so viel Alkalimetall an (Adsorption), dass sie die photoelektrischen Eigenschaften konzentrierter Lösungen zeigen.

Die Bestimmung des Dampfdruckes von Kalium-, Natrium und Zink-Amalgam aus der Resonanzlicht-Absorption ergab, dass diese Amalgame im Ruhe- (Gleichgewichts-) Zustand abnorm grosse Dampfdruckerniedrigungen zeigen. Erneuern der Amalgam-Oberfläche durch Bewegen erhöht den Dampfdruck innerhalb der Messgenauigkeit auf den des reinen Quecksilbers. Auch Quecksilber zeigt diesen Effekt, wenn es nicht sorgfältigst gereinigt ist. Diese grosse Verschiedenheit des statisch und dynamisch gemessenen Dampfdrucks wird ebenfalls als Folge der stark kapillaraktiven Natur dieser Amalgame angesehen.

Es wird darauf hingewiesen, dass dieser Effekt an verunreinigtem Quecksilber die Ursache von Unstimmigkeiten bei Quecksilberdampfdruckbestimmungen sein dürfte.

Nach dem bekannten Adsorptionstheorem von GIBBS¹⁾ reichert sich in der Oberfläche von Lösungen, deren Oberflächenspannung mit wachsender Konzentration des gelösten Stoffes sinkt, der gelöste Stoff an. Man bezeichnet diesen Vorgang als Oberflächenadsorption und nennt solche Lösungen kapillaraktiv.

GIBBS hat eine quantitative Beziehung zwischen der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Menge des gelösten Stoffes (Γ) und der Abhängigkeit der Oberflächenspannung (σ) von der Konzentration der Lösung (c) abgeleitet. Sie lautet:

$$\Gamma = -c \frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \pi}, \quad (1a)$$

wobei π den osmotischen Druck der Lösung bedeutet.

Für eine ideale Lösung gilt also:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c} \quad (1b)$$

¹⁾ W. GIBBS, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, Wilhelm Engelmann, S. 272. Siehe auch E. WARBURG, Wied. Ann. **41**, 14, 1890.

und für eine nicht ideale

$$\Gamma = - \frac{c \cdot f_a}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial (c \cdot f_a)}, \quad (1c)$$

wobei f_a den Aktivitätskoeffizienten¹⁾ bedeutet.

Es ist bekannt, dass Γ eine sehr kleine Substanzmenge darstellt. Da aber die Anreicherung des gelösten Stoffes stets nur in einer dünnen (meist monomolekularen) Schicht stattfindet, so ist doch in der obersten Schicht der Lösung bei kleinem Absolutwert von Γ eine völlig andere Konzentration als in dem Rest der Lösung vorhanden.

Die chemische Analyse solcher Oberflächenschichten ist wiederholt gelungen²⁾ und ergab stets eine qualitative Bestätigung des GIBBS'schen Theorems. (Eine quantitative Bestätigung durch chemische Analyse stösst auf erhebliche Schwierigkeiten, denn sie fordert die Trennung der oft nur monomolekularen Oberflächenschicht von der Lösung.)

Bisher sind noch wenige Versuche gemacht worden, das physikalische Verhalten kapillaraktiver Lösungen zu untersuchen. Man muss eine Abweichung vom Verhalten kapillarinaktiver Lösungen erwarten, deren physikalische und chemische Eigenschaften im Gebiete starker Verdünnung meist lineare Funktionen des Molenbruches sind, wogegen sich bei kapillaraktiven Lösungen gerade im Gebiete stärkster Verdünnung diejenigen Eigenschaften, die von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängen, fast sprunghaft ändern und dann weitgehend unabhängig von der Konzentration werden. Die Oberflächen einer konzentrierten und einer verdünnten, kapillaraktiven Lösung werden sich also in manchen Eigenschaften weniger voneinander unterscheiden als die Oberflächen des Lösungsmittels und der verdünnten Lösung. (Dieses Verhalten ist ausser bei den Eigenschaften, die hier besprochen werden sollen, z. B. für das optische Reflexionsvermögen der Oberfläche, den Skineffekt und die Verdampfungsgeschwindigkeit zu erwarten.)

Ergebnisse einer Arbeit von POHL und PRINGSHEIM³⁾ geben einen Hinweis auf das Bestehen solcher Erscheinungen. Diese Autoren fanden bei ihren Untersuchungen über den Photoeffekt von Legierungen ein ungewöhnliches Verhalten der flüssigen

¹⁾ Siehe z. B. H. Ulich, Chem. Thermodynamik, Dresden und Leipzig Steinkopff 1930, S. 168/169.

²⁾ BENSON, Journ. phys. Chem. **7**, 532, 1913 — DONAN und BARKER, Proc. Rev. Roy. Soc. **485**, 557, 1911.

³⁾ POHL und PRINGSHEIM, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 431, 1913.

Amalgame der Alkalimetalle. Sowohl die langwellige Grenze als auch die Ausbeute des Photoeffektes dieser Amalgame waren von der Natur des gelösten Metalles abhängig, aber sie waren merkwürdigerweise weitgehend unabhängig von der Konzentration desselben. Fig. 1, die aus der Arbeit von POHL und PRINGSHEIM stammt, zeigt den Sachverhalt für Kaliumamalgam.

Die Autoren zweifelten, ob der Photoeffekt rechts der langwelligen Grenze des reinen Quecksilbers den Kaliumatomen oder

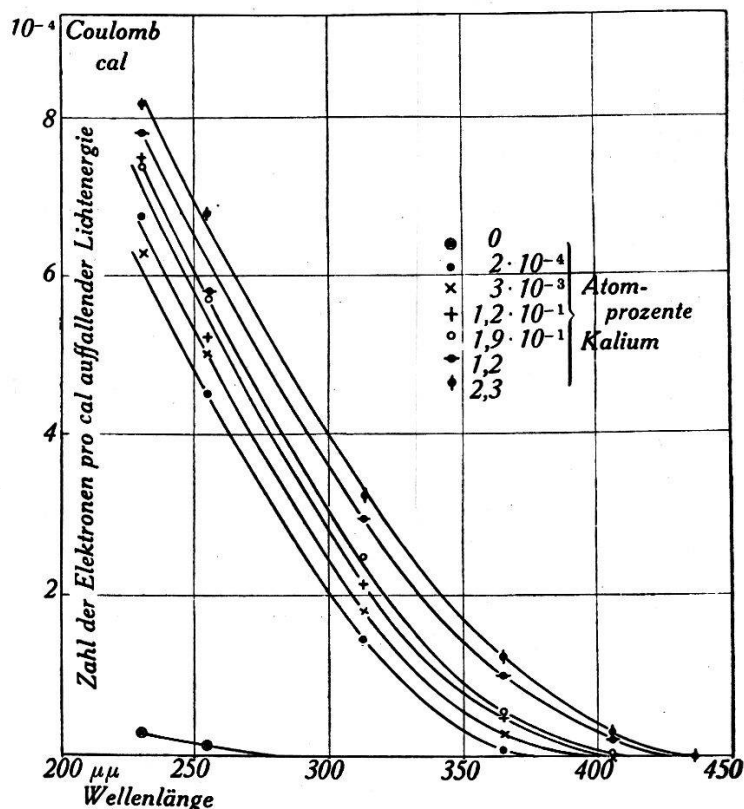


Fig. 1.

den Quecksilberatomen zuzuschreiben sei. Ersteres schien bei den Amalgamen niedrigster Konzentration unmöglich. Aus Fig. 1 berechnet sich, dass ein Kaliumamalgam, das nur $2,3 \times 10^{-4}$ Atomprozent Kalium enthielt, noch für je 1900 Lichtquanten der Wellenlänge 2537 Å.E. ein Photoelektron abgab, während doch nur jedes 434000ste Atom des Amalgams ein Kaliumatom war. Die Zahl der ausgelösten Photoelektronen war also über 220mal so gross als die Zahl der von einem Lichtquant getroffenen Kaliumatome. Die photoelektrischen Wirkungsquerschnitte von Quecksilber und Kalium, oder einer Quecksilber-Kaliumverbindung, die sich in dem Amalgam bildet, können natürlich verschieden sein; doch wird dadurch keinesfalls diese grosse Diskrepanz erklärt.

Noch unverständlicher wird der Effekt, wenn man berücksichtigt, dass die Ausbeute beim photoelektrischen Effekt an

Kalium (ausgelöste Anzahl Elektronen pro Anzahl auffallender Lichtquanten) höchstens 1% beträgt. Man erhält also eine 22000-mal so grosse Ausbeute, als zu erwarten wäre.

Fig. 1 zeigt, dass reines Quecksilber für Licht der Wellenlänge 2537 Å.E. nur ungefähr 3% desjenigen Photostromes abgibt, den dieses Licht aus dem Amalgam niedrigster Konzentration auslöst. Es erscheint also unmöglich, die beobachtete photoelektrische Empfindlichkeit der Amalgame in der Nähe der langwelligen Grenze des Quecksilbers einer der beiden Komponenten des Amalgams zuzuschreiben.

Die Schwierigkeit, auf die man hier stösst, besteht allerdings nur so lange, als man mit POHL und PRINGSHEIM annimmt, dass der Kaliumgehalt in der Oberfläche des Amalgams, in der allein sich der Photoeffekt abspielt, von der gleichen Grössenordnung ist wie im Innern. Aus den früheren Ausführungen geht hervor, dass das nicht der Fall sein muss, falls Kaliumamalgam kapillaraktiv ist.

Tatsächlich zeigen Messungen von OPPENHEIMER¹⁾, dass die Oberflächenspannungen von Alkali und Erdalkalimetallamalgamen mit wachsender Konzentration stark sinken. Diese Amalgame sind also kapillaraktiv. BRADLEY²⁾ hat, unter Verwendung der Gleichung (1c) aus den Daten von OPPENHEIMER, den Betrag der Oberflächenadsorption für einige Amalgame errechnet. Danach ist die Konzentration der Oberflächenschicht der Kalium- und Natriumamalgame von der Konzentration des Innern dieser Lösungen weitgehend unabhängig. Er erhielt beispielsweise für eine Lösung von 0,01 Atomprozent Kalium in Quecksilber eine Oberflächenkonzentration des Kaliums von 25 Atomprozent, für ein Natriumamalgam gleicher Konzentration die Oberflächenkonzentration des Natriums zu 15 Atomprozent.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen erscheinen die Ergebnisse von POHL und PRINGSHEIM durchaus verständlich. Sie zeigen, dass sich die Oberflächen verdünnter Amalgame tatsächlich anders verhalten, als nach der Gesamtkonzentration der Lösungen anzunehmen wäre. Die geringe Abhängigkeit des photoelektrischen Verhaltens der Oberfläche von der Konzentration der Amalgame erscheint selbstverständlich, wenn man berücksichtigt, dass die Oberflächenkonzentration nur wenig vergrössert wird (bei Kaliumamalgam von 0,01 Atomprozent z. B. nur vervierfacht), wenn die Gesamtkonzentration des Alkalimetalls auf 100% erhöht wird

1) F. OPPENHEIMER, Zschr. anorg. Chem. **171**, 99, 1928.

2) R. STEVENSON BRADLEY, Phil. Mag. **7**, 62, 775, 1928.

(also in dem oben besprochenen Beispiel von POHL und PRINGSHEIM auf das 5×10^5 -fache), falls man zu reinem Alkalimetall übergeht¹⁾.

Da die Oberflächenadsorptionen, die sich nach den Berechnungen von BRADLEY für die Alkalimetalle ergeben, ungewöhnlich hoch sind, erscheinen diese Amalgame zur Untersuchung des physikalischen Verhaltens kapillaraktiver Lösungen besonders geeignet. Die Deutung der Ergebnisse von POHL und PRINGSHEIM als Folgen der Oberflächenadsorption war dadurch möglich, dass sich die Alkalimetalle in ihrem photoelektrischen Verhalten von Quecksilber stark unterscheiden. Da die Alkalimetalle auch in ihren übrigen Eigenschaften grosse Unterschiede gegenüber reinem Quecksilber zeigen, scheint es möglich, die Beiträge dieser Elemente zu den Eigenschaften der Amalgame auch in anderen Fällen zu trennen.

Vor allem ist die Ermittlung des Partialdruckes der einen Komponente der Amalgame — nämlich des Quecksilbers — in der Dampfphase durch Lichtabsorptionsmessungen mit der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å.E. möglich.

Bekanntlich ist es bereits gelungen²⁾, Unterschiede zwischen der Oberflächenspannung einer kapillaraktiven Lösung festzustellen, wenn diese Grösse an der gleichen Lösung zu verschiedenen Zeitpunkten nach Herstellung einer frischen Oberfläche gemessen wurde. Die Deutung dieser Ergebnisse ist die, dass die frisch hergestellte Oberfläche endliche Zeit braucht, um sich mit dem Innern der Lösung ins Gleichgewicht zu setzen. Zunächst zeigt nämlich die Oberfläche noch dieselbe Zusammensetzung wie das Innere der Lösung. Diesem Zustand entspricht die sogenannte dynamische Oberflächenspannung, die erst in die statische übergeht, nachdem sich der Vorgang der Adsorption vollzogen hat. Die Messungen solcher dynamischer Oberflächenspannungen gestalten sich sehr schwierig, da der Übergang in den statischen Zustand sehr schnell stattfindet (bei wässrigen Lösungen in ungefähr 0,01 Sekunden).

¹⁾ Die geringe Abhängigkeit der Ausbeute des Photoeffektes von der Konzentration könnte im Zusammenhang mit BRADLEY's Berechnung als quantitative Bestätigung der Gleichung (1 b) angesehen werden. BRADLEY hat aber die Aktivitäten der Amalgame einer Arbeit von BENT und HILDEBRANDT³⁾ entnommen. Dort wurden die Aktivitäten einiger Amalgame bei 600° C angegeben. Eine Verwendung der Werte zur Berechnung eines Vorganges, der bei Zimmertemperatur stattfindet, braucht nicht notwendig richtige Resultate zu ergeben.

²⁾ HISS, Heidelberger Dissertation 1913; F. SCHMIDT und H. STEYER, Ann. Phys. (4) **79**, 442, 1926; F. KLEINMANN, Ann. Phys. (4) **80**, 245, 1926.

³⁾ BENT und HILDEBRANDT, Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 3011, 1927.

Nun schien es nicht ausgeschlossen, dass dem dynamischen Zustand der Oberfläche einer kapillaraktiven Lösung auch ein anderer — höherer — Dampfdruck des Lösungsmittels entspricht als dem statischen. Für die Untersuchung des dem dynamischen Zustande einer Oberfläche entsprechenden Dampfdruckes sind die Vorbedingungen weit günstiger als für die soeben beschriebenen Oberflächenspannungsmessungen. Es ist nämlich möglich, den dynamischen Zustand durch dauerndes Erneuern der Oberfläche aufrechtzuerhalten, während die Dampfdruckmessung vorgenommen wird.

Es wurde bereits besprochen, dass die Alkalimetallamalgame besonders grosse Oberflächenadsorptionen zeigen, und dass ihr Quecksilberpartialdruck in der Dampfphase leicht zu messen ist. Daher erschien es aussichtsvoll, zunächst bei diesen Lösungen nach einer Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Zustand der Oberfläche zu suchen.

In einer früheren Arbeit wurde eine Methode zur Bestimmung von Quecksilberdampfdrucken aus der Lichtabsorption des Dampfes für die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å.E. beschrieben¹⁾. Mit der gleichen Methode wurden die Quecksilberdampfdrucke einiger Amalgame bestimmt, und zwar jeweils bei ruhender und bei dauernd erneuerter Oberfläche.

Experimentelle Einzelheiten.

Genauer über die verwendete Methode zur Bestimmung der Lichtabsorption des Dampfes ist der bereits erwähnten Arbeit zu entnehmen. Da die dort beschriebene Apparatur für die Bestimmung des Dampfdruckes der Amalgame unverändert beibehalten wurde, soll hier nur die Herstellung der Amalgame und die Art der dauernden Erneuerung der Oberfläche besprochen werden.

Kalium und Natrium wurden unter Petroläther geschnitten, mehrfach im Vakuum vordestilliert und in kleine Röhren eingeschmolzen. Die so vorgereinigten Metalle wurden ein zweites Mal destilliert, bevor sie mit dem Quecksilber vereinigt wurden. Dies geschah in einer Siborgglasapparatur, die Fig. 2 zeigt. Nachdem dem Röhren, das das Alkalimetall enthielt, die Spitze abgebrochen worden war, wurde es in die Siborgglasapparatur eingeführt und die Apparatur abgeschmolzen und dann evakuiert. Die Destillation wurde in drei Stufen durchgeführt und dabei besonders darauf geachtet, dass kein flüssiges Metall durch

¹⁾ H. H. v. HALBAN jun., *Helv. Phys. Acta* **7**, 856, 1934.

Spritzen nach oben gelangte. Bei *K* war das Glas durch feste Kohlensäure gekühlt. Sobald sich dort genügend Alkalimetall niedergeschlagen hatte, wurde bei *A* abgeschmolzen und das Quecksilber nach *K* gekippt. Nachdem sich alles Alkalimetall in dem Quecksilber gelöst hatte, wurde das Amalgam zurückgekippt.

Die Analyse der Amalgame erfolgte für Konzentrationen über $\frac{1}{2}$ Atomprozent durch Herauslösen des Alkalimetalles in über-

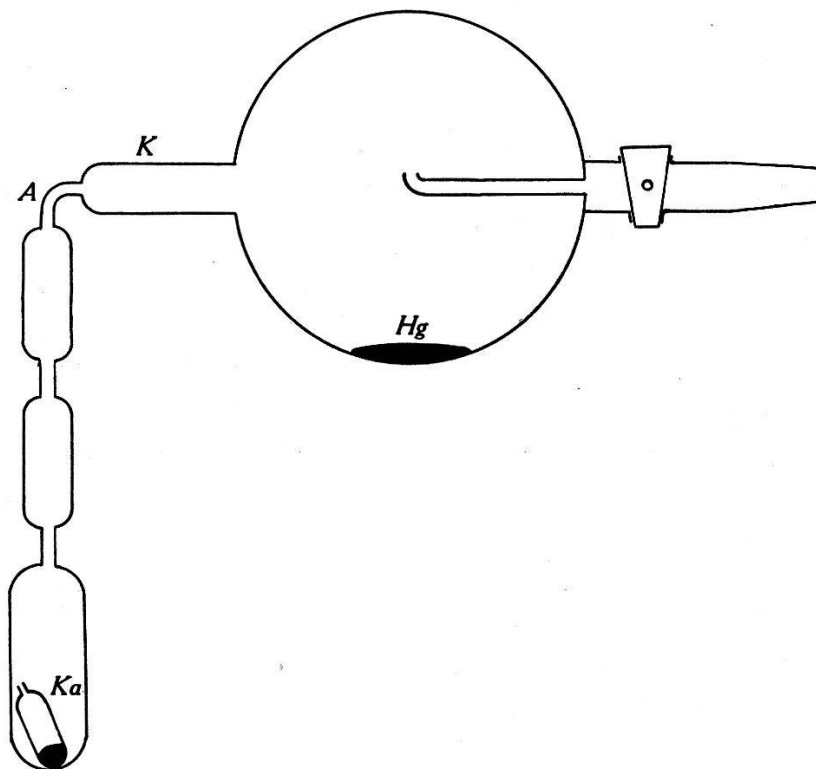


Fig. 2.

schüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge.

Für die Analyse verdünnter Amalgame war die Titration zu ungenau, da das Alkalimetall nicht quantitativ aus dem Quecksilber herausgelöst werden kann. Zur Herstellung dieser Amalgame wurde ein Stück von *K* (Fig. 2) zu einer Kapillare ausgezogen. Bei der Destillation wurde diese Kapillare mit fester Kohlensäure gekühlt und das Alkalimetall in ihr niedergeschlagen. Die Enden des Stückes der Kapillare, das von dem Metall ausgefüllt war, wurden markiert und dann die Kohlensäurekühlung entfernt und das Alkalimetall nach *K* destilliert, wo die Mischung mit dem Quecksilber, wie bereits beschrieben, vorgenommen wurde. Nach Beendigung der Destillation wurde das Volumen des markierten Stückes der Kapillare durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. So konnte eine obere Grenze der zur Auflösung

in dem Quecksilber verwendeten Menge Alkalimetall, auf die allein es bei den Versuchen mit den niedrigst konzentrierten Amalgamen ankam, bestimmt werden.

Es schien interessant, die Versuche mit anderen Amalgamen zu wiederholen; dies geschah mit Zinkamalgam und mit Silberamalgam. Diese Amalgame konnten ohne Schwierigkeit genügend rein durch Mischung der reinen Ausgangsprodukte hergestellt werden. Ihre Zusammensetzung wurde durch Wägung der Ausgangsprodukte ermittelt. Auch diese Amalgame wurden in Ge-

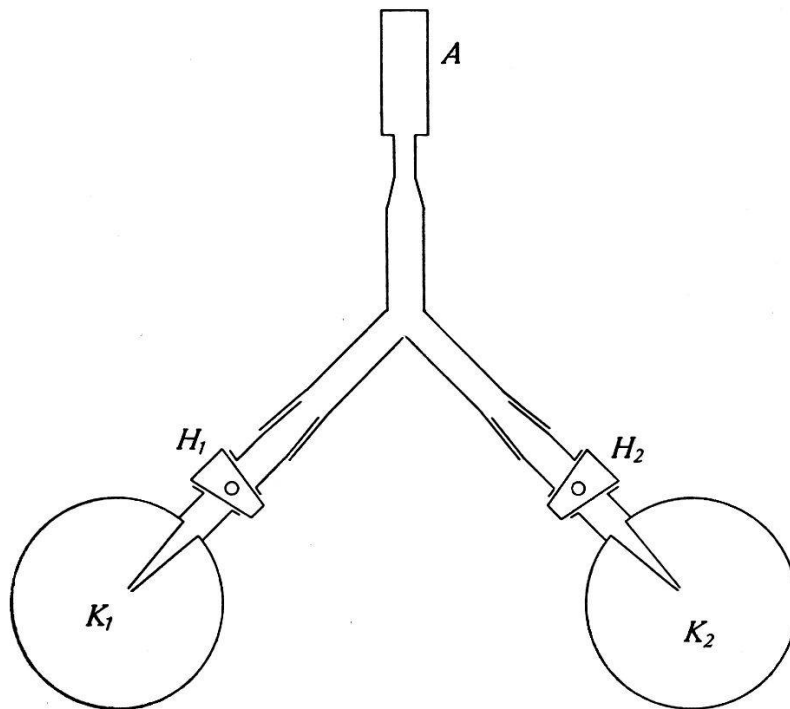


Fig. 3.

fässen derselben Form aufbewahrt, wie sie Fig. 2 nach Abschmelzen bei *A* zeigt.

Das Absorptionsgefäß *A* (Fig. 3) hatte eine Schichtdicke von 4 mm; es besass einen Anschluss für die Hochvakuumapparatur und zwei Schliffe. An dem einen Schliff befand sich dauernd ein Gefäß mit reinem Quecksilber, an dem anderen eine Kugel, die das zu untersuchende Amalgam enthielt (K_1 und K_2).

Die dauernde Erneuerung der Oberfläche des Amalgams zur Bestimmung des dynamischen Dampfdruckes erfolgte durch Drehen der Kugeln in dem Schliff oder durch leichtes Klopfen.

Das Absorptionsgefäß war mit seinen Schliffen auf einen grossen, mit Blei beschwerten Holzblock montiert, damit die Lage des Absorptionsgefäßes im Strahlengang durch die Bewegung der Glaskugeln nicht verändert wurde.

Beide Kugeln befanden sich dauernd in einem Wasserbad, das auf 12°C gehalten wurde. Da die Temperatur des Arbeitsraumes durch Ein- und Ausschalten eines elektrischen Ofens zwischen 13°C und 15°C gehalten wurde, genügte es, die Temperatur des Wasserbades alle 5—10 Minuten nachzuregulieren, um Schwankungen grösser als $0,2^{\circ}$ zu vermeiden.

An jeder Kugel befand sich ein Hahn (H_1 und H_2); das Absorptionsgefäss konnte also abwechselnd mit dem Dampfraum über dem Amalgam oder mit demjenigen über dem reinen Quecksilber verbunden werden.

Die Auswertung der Ergebnisse.

In der vorangehenden Arbeit war die Resonanzabsorption gesättigten Quecksilberdampfes von 12°C für eine absorbierende Schicht von 4 mm, die auch für diese Messungen verwendet wurde, festgestellt worden. Die Absorption betrug 49%. Nachdem diese Zahl bekannt war, konnten die gesuchten Lichtabsorptionen der gesättigten Quecksilberdämpfe von Amalgamen in folgender Weise gemessen werden.

Die Lichtintensität wurde einmal gemessen, wenn der Dampf im Absorptionsgefäss in bezug auf reines Quecksilber von 12°C gesättigt war, und einmal, wenn das Absorptionsgefäss den gesättigten Dampf eines Amalgames enthielt. Die beiden Lichtintensitäten seien mit J_{Hg} und J bezeichnet. Die Lichtintensität, die ohne Quecksilberdampf im Absorptionsgefäss gemessen worden wäre, heisse J_0 . Zwischen diesen drei Grössen bestehen folgende Beziehungen: die Absorption des gesättigten Dampfes über reinem Quecksilber beträgt 49%, also gilt

$$1 - \frac{J_{\text{Hg}}}{J_0} = 0,49 \quad \text{oder} \quad J_0 = \frac{J_{\text{Hg}}}{0,51}. \quad (2)$$

Die gesuchte Absorption des gesättigten Dampfes über dem Amalgam ist:

$$A = 1 - \frac{J}{J_0}, \quad (3a)$$

also nach (2):

$$A = 1 - \frac{J}{J_{\text{Hg}}} \cdot 0,51. \quad (3b)$$

Nachdem die Absorption des Amalgames aus Gleichung (3b) berechnet worden war, konnte der Dampfdruck graphisch aus der

Kurve der Fig. 4 ermittelt werden. Diese Kurve wurde aus den Daten der früheren Arbeit¹⁾ (Fig. 4 der früheren Arbeit) und den dort besprochenen Messungen der Resonanzlichtabsorption gesättigten Quecksilberdampfes von 0° C und 12° C berechnet.

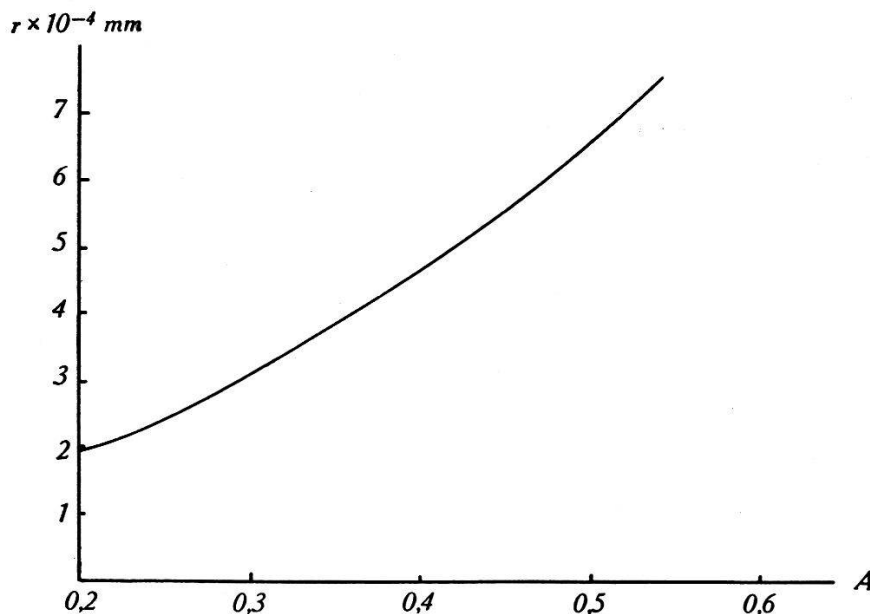


Fig. 4.

Experimentelle Ergebnisse.

Versuche an Quecksilber: Selbstverständlich mussten vor Beginn der eigentlichen Messungen an den Amalgamen Versuche mit dem verwendeten Quecksilber gemacht werden, um festzustellen, ob nicht schon der statische und dynamische Dampfdruck dieses Materials verschieden sind. Diese Vorversuche ergaben ein überraschendes Resultat: eine grössere Anzahl von Quecksilberproben verschiedener Herkunft — darunter reinstes Quecksilber „pro Analyse“ einer chemischen Fabrik — zeigten bei dauernder Erneuerung der Oberfläche eine Erhöhung des Quecksilberdampfdruckes um 30—40%. Diese Erhöhung verschwand in 1 bis 2 Minuten, wenn die Oberflächenerneuerung eingestellt wurde.

Nach den heute herrschenden Ansichten können die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines reinen Stoffes im statischen und dynamischen Zustand im allgemeinen nicht voneinander verschieden sein. (Ausnahmen hiervon könnten auftreten, wenn in einem reinen Stoff Gleichgewichte zwischen verschiedenen Molekulgattungen — zum Beispiel Assoziationen — möglich sind und die Lage dieser Gleichgewichte in der Oberfläche des flüssigen

¹⁾ H. H. v. HALBAN jun., a. a. O.

Stoffes eine andere ist als in seinem Innern. Bei Quecksilber ist derartige nicht zu erwarten. Daher lag die Vermutung nahe, dass die grossen Unterschiede, die erhalten wurden, auf geringen Verunreinigungen beruhten.

Tatsächlich gelang es durch sorgfältige Reinigung (fraktionierte Destillation und fraktioniertes Ausfrieren) Quecksilber zu erhalten, das bei dauernder Erneuerung der Oberfläche keine Erhöhung des Dampfdruckes zeigte. Sein Dampfdruck hatte also für den statischen und dynamischen Zustand der Oberfläche den gleichen Wert; er war dem dynamischen Dampfdruck der früher untersuchten Quecksilberproben gleich und daher um 30—40% höher als deren statischer. Reines Quecksilber der Firma DE HAEN, SEELZE, das für die weiteren Versuche verwendet wurde, zeigte bereits ohne nochmalige Reinigung den gleichen statischen Dampfdruck wie das von uns gereinigte Quecksilber; beim Schütteln wurde sein Dampfdruck ebenfalls nicht erhöht.

Messungen an Amalgamen.

Für die weiteren Messungen wurden unter Verwendung von Quecksilber, dessen statischer und dynamischer Dampfdruck innerhalb der Genauigkeit der Dampfdruckbestimmung gleich war, flüssige Amalgame von Kalium, Natrium, Zink und Silber hergestellt. Der Dampfdruck dieser Amalgame wurde bei ruhender und bei dauernd erneuerter Oberfläche gemessen.

Alle Amalgame, ausser dem von Silber, zeigten im statischen Zustand gegenüber reinem Quecksilber Dampfdruckerniedrigungen, die viel höher als die dem RAOULT'schen Gesetz entsprechenden waren. Die Erniedrigungen waren innerhalb der Messgenauigkeit von der Konzentration der Amalgame unabhängig. Die Konzentration wurde bei allen Amalgamen nur zwischen 0,01 und 3 Atomprozent variiert, da Amalgame niedrigerer Konzentration zu schwer zu analysieren waren, während solche höherer Konzentration bei Zimmertemperatur fest wurden.

Wurde die Oberfläche der Amalgame dauernd erneuert, so stieg der Quecksilberdampfdruck innerhalb der Messgenauigkeit auf den des reinen Quecksilbers. Er fiel in 1—2 Minuten auf den niedrigen statischen Wert zurück, wenn die Erneuerung der Oberfläche aufhörte. Dieser Versuch konnte beliebig oft wiederholt werden; das Ergebnis war unabhängig davon, ob die Erneuerung der Oberfläche durch Drehen des Amalgambehälters (ungefähr alle 15 Sekunden eine Umdrehung der Kugel von 10 cm Durch-

messer) oder durch Klopfen erfolgte. Es genügte bereits durch leichtes Klopfen Kapillarwellen zu erzeugen, um den höheren Dampfdruck zu erhalten.

Die Tabellen am Ende dieser Mitteilung bilden einen Auszug aus dem Laboratoriumsjournal. Die den Dampfdrucken der Amalgame entsprechenden Lichtabsorptionen sind den Tabellen 1—3 zu entnehmen.

In der ersten Reihe jeder Tabelle ist angegeben, mit welchem System der Quecksilberdampf im Absorptionsgefäß verbunden war.

Die Kolonnen der zweiten Reihe enthalten die durch das Absorptionsgefäß gelangten Lichtintensitäten. Jeder angegebene Messpunkt entspricht der Registrierung von 6000 Stromstößen im Kontrollzählrohr (siehe frühere Arbeit).

In der dritten Reihe sind die Mittelwerte aus den Kolonnen wiedergegeben; sie sind mit \bar{J} bezeichnet. Nach Abzug der Streulichtkorrektur von diesen Mittelwerten werden die Werte \bar{J}_{korr} erhalten, die in der vierten Reihe stehen. Aus diesen korrigierten Werten sind die Resonanzabsorptionen A berechnet (5. Reihe), und aus diesen der statische und dynamische Dampfdruck der Amalgame. Die Fehler wurden aus der mittleren Abweichung der Werte J der zweiten Reihe von den Mittelwerten \bar{J} der dritten Reihe berechnet. Man sieht, dass die Fehler im Dampfdruck bis zu 10% betragen. Daraus geht hervor, dass es unmöglich ist, zu entscheiden, ob die dynamischen Dampfdrucke der Amalgame mit dem Sättigungsdruck reinen Quecksilbers übereinstimmen oder, entsprechend ihrer Konzentration, eine Dampfdruckerniedrigung innerhalb der Fehlergrenzen zeigen. Die Dampfdrucke sind in der letzten Reihe angegeben. Der unterstrichene Wert von $6,45 \times 10^{-4}$ mm Hg für reines Quecksilber ist aus den Tabellen im LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Auflage, Ergänzungsband IIb, S. 1291) entnommen. Auf diesen Druck sind alle Werte bezogen.

Die Dampfdruckerniedrigungen der Amalgame in statischem Zustand betragen bei 12° C gegenüber reinem Hg:

bei Kaliumamalgam 69%, bei Natriumamalgam 55%,
bei Zinkamalgam 28%.

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse eines Versuches enthalten, dessen Zweck bei der Diskussion der Resultate besprochen werden wird. Ein Quecksilbertropfen war während einiger Stunden in Berührung mit Benzophenonpulver gewesen; auf seiner Oberfläche befand sich also nach VOLMER¹⁾ ein Benzophenonfilm. Der Queck-

¹⁾ M. VOLMER und MAHNERT, Zschr. Phys. Chem. A. 115, 239, 1925.

silbersättigungsdruck dieses Systems wurde untersucht. Wie man aus der Tabelle 4 sieht, sind die Absorption und damit der Sättigungsdruck die gleichen wie die von reinem Quecksilber; die Tabelle zeigt auch, dass der Sättigungsdruck durch Schütteln nicht erhöht wird.

Besprechung der Ergebnisse.

Die oben beschriebenen Erscheinungen können gut als Folgen der Kapillaraktivität von Kalium, Natrium und Zink gedeutet werden. Allerdings sind die beobachteten Effekte unerwartet gross. Versucht man aus den quantitativen Ergebnissen thermodynamische Folgerungen zu ziehen, so stösst man auf erhebliche Schwierigkeiten. Es erscheint zwar thermodynamisch selbstverständlich, dass der dynamische Dampfdruck eines Systems, falls er sich überhaupt von dem statischen unterscheidet, höher ist als dieser. Die grossen statischen Dampfdruckerniedrigungen der Amalgame gegenüber reinem Quecksilber sind aber ausserordentlich überraschend. Die Thermodynamik fordert auf jeden Fall entsprechend grosse osmotische Drucke und, *falls aus den verdünnten Amalgamen reines Quecksilber ausfriert*, ungewöhnlich grosse Gefrierpunktserniedrigungen. Es erscheint äusserst fraglich, ob es gelingen wird, diese Effekte nachzuweisen. Denn die osmotischen Drucke müssten wirklich an einer halbdurchlässigen Wand und nicht etwa durch eine indirekte Methode bestimmt, die Gefrierpunktserniedrigungen aber ohne Rühren gemessen werden, damit sie wirklich dem statischen Zustand der Amalgame entsprechen. Wenn man aber nicht rührt, ist es schwierig, zu entscheiden, ob eine grosse Erniedrigung eine richtige Gefrierpunktserniedrigung oder eine Unterkühlungserscheinung ist.

Jede Deutung der Erscheinungen durch die Annahme eines gehemmten Gleichgewichtes¹⁾ ist unmöglich, da die Aufhebung der Dampfdruckerniedrigung durch Störung der Oberfläche reversibel erfolgt. Es ist natürlich ausgeschlossen, dass der hohe Dampfdruck, den man beim Schütteln erhält, der eigentliche Gleichgewichtsdruck ist, wenn sich das System freiwillig von diesem Zustand entfernt, sobald man zu schütteln aufhört. Aus dem gleichen Grunde ist es unmöglich, den niedrigen statischen Dampfdruck einer Quecksilber-Kalium-Verbindung zuzuschreiben, die sich in der Oberflächenschicht als zusammenhängende Haut bildet und so verhindert, dass sich der Dampfdruck mit dem Innern des

¹⁾ Siehe z. B. H. Ulich, Chem. Thermodynamik Dresden und Leipzig, Steinkopff 1930, S. 16, 98—100.

Amalgams ins Gleichgewicht setzt. Das gleiche gilt für eine Oxydhaut¹⁾.

Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, dass die Oberflächenschicht kapillaraktiver Lösungen ein noch viel wesentlicherer Faktor für das Gleichgewicht dieser Systeme ist, als im allgemeinen angenommen wird. Häufig nennt man diese Schicht einer Oberflächenphase; diese Bezeichnung scheint unangebracht, weil im Gleichgewicht Lösung und Oberflächenschicht ein unteilbares System bilden. Der adsorbierte Stoff befindet sich in der Phase der Lösung.

Lässt man dagegen die Oberfläche einer Flüssigkeit einen in ihrem Innern unlöslichen Stoff adsorbieren, so liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Die Bezeichnung Oberflächenphase erscheint hier berechtigt, da der adsorbierte Stoff sich ausserhalb der flüssigen Phase des Adsorbens befindet. Wenn das Adsorbens ein reiner Stoff ist, so darf man erwarten, dass durch die Adsorption lediglich die freie Energie der Oberfläche erniedrigt wird.

Das Ergebnis des bereits beschriebenen Versuches mit Quecksilber, auf dem eine Benzophenonschicht adsorbiert ist (Tabelle 4), zeigt, dass diese Schicht ohne Einfluss auf den Sättigungsdruck des Quecksilbers ist. Sie verhält sich also wirklich wie eine Phase, die mit dem reinen Quecksilber im Gleichgewicht ist.

Bekanntlich erhält man im allgemeinen aus Bestimmungen der Oberflächenspannung durch Messung der Wellenlänge von Kapillarwellen bekannter Frequenz die statische und nicht die dynamische Oberflächenspannung. Es erscheint daher merkwürdig, dass die Erzeugung von Kapillarwellen bei Amalgamen bereits den dynamischen Dampfdruck entstehen lässt. Man muss aber bedenken, dass daraus nur hervorgeht, dass die Zeit, die die durch eine Schwingung vergrösserte Oberfläche braucht, um sich mit dem Innern der Lösung und mit dem Dampfraum ins Gleichgewicht zu setzen, grösser ist als die Schwingungsdauer der Kapillarwelle. Da, wie gesagt, der Dampfraum bei diesem Vorgang beteiligt ist, ist es ohne weitere Versuche nicht möglich, auszusagen, ob die Diffusion im Amalgam oder die im Dampfraum für die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes massgebend ist.

Die grosse Erniedrigung des Dampfdruckes von reinem Quecksilber durch geringe Zusätze anderer Metalle macht die

¹⁾ Der naheliegende Versuch, die photoelektrische Empfindlichkeit einer dauernd gestörten Alkali amalgamoberfläche zu untersuchen und mit der Photoempfindlichkeit der ungestörten Oberfläche zu vergleichen, wurde zurückgestellt, da hier eine LANGMUIR'sche Haut, die beim Schütteln verschwindet, den Effekt der Adsorption verwischen kann.

Ergebnisse einiger Messungen an Quecksilberdampf verständlich, wenn man bedenkt, dass so kleine Zusätze auch als Verunreinigungen auftreten können, wie ja eingangs gezeigt wurde.

Bekanntlich ergaben mehrere Bestimmungen¹⁾ der absoluten Intensität der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å.E. Werte, die um ein Vielfaches der Versuchsfehler kleiner als der heute anerkannte Wert von KUNZE²⁾ sind. Bei diesen Messungen wurde der Dampfdruck des Quecksilbers als durch die Temperatur definiert angenommen und sein Wert ohne experimentelle Nachprüfung aus Tabellen entnommen. Wenn der wirklich vorhandene Dampfdruck aber niedriger ist als der für die Berechnung der absoluten Intensität aus der Absorption angenommene, dann wird der Wert der absoluten Intensität im gleichen Masse zu niedrig.

Da die Oberflächenadsorption mit sinkender Temperatur einer Lösung steigt, ist es wohl möglich, dass die mit sinkender Temperatur wachsende Abweichung der experimentell gefundenen Quecksilberdampfdrucke von der mit Hilfe der NERNST'schen Formel berechneten Kurve von WOITINEK³⁾ ihren Ursprung ebenfalls in der Kapillaraktivität des verwendeten Quecksilbers hat.

Mein verehrter Lehrer, Herr Professor Dr. EDGAR MEYER, gewährte auch dieser Untersuchung sein stetes Interesse; ich möchte ihm hierfür sowie für die liebenswürdige Überlassung von Institutsmitteln meinen aufrichtigen Dank auch an dieser Stelle aussprechen.

Den Herren Professor Dr. HERBERT FREUNDLICH, London, und Privatdozent Dr. MARCEL SCHEIN bin ich für die Möglichkeit, die Ergebnisse der Messungen mit ihnen zu besprechen, zu grossem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ M. SCHEIN, Ann. Phys. **85**, 1928, und Helv. Phys. Acta **2**, Supplement I; W. OORTHMANN, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925; A. v. MALINOWSKI, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

²⁾ P. KUNZE, Ann. d. Phys. **85**, 1013, 1928.

³⁾ WOITINEK, siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ergänzungsband IIb, 1291, 5. Auflage 1931.

Tabellen.

(Die Zahlen an den Kolonnen bezeichnen die Reihenfolge der Messungen.)

Tabelle 1.(Kaliumamalgam Nr. 2. Konzentration 0,6 Atomprozent. Temperatur 12° C.
Intensität des Streulichtes = 0,134.)

reines Hg	reines Hg	Amalgam statisch	Amalgam statisch	Amalgam dynamisch
1) 1,378 1,391 \bar{J} 1,415 1,365	5) 1,345 1,309 1,391 1,315	2) 2,065 2,041 2,094 2,013	4) 2,031 2,012 1,984 2,070	3) 1,355 1,421 1,401 1,320
\bar{J} 1,387	1,340	2,053	2,024	1,374
\bar{J} korr.	1,230	1,905		1,240
A		0,210 ± 0,02		0,486 ± 0,02
p	$6,45 \times 10^{-4}$ mm	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ mm		$(6,3 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ mm

Tabelle 2.(Natriumamalgam Nr. 1. Konzentration 2,6 Atomprozent. Temperatur 12° C.
Intensität des Streulichtes = 0,134.)

reines Hg	reines Hg	Amalgam statisch	Amalgam statisch	Amalgam dynamisch
1) 1,370 1,364 \bar{J} 1,432 1,398	5) 1,351 1,372 1,315 1,310	2) 1,843 1,876 1,811 1,890	4) 1,830 1,870 1,856 1,903	3) 1,325 1,336 1,382 1,354
\bar{J} 1,391	1,337	1,855	1,866	1,349
\bar{J} korr.	1,230	1,727		1,215
A		0,284 ± 0,02		0,496 ± 0,01
p	$6,45 \times 10^{-4}$ mm	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ mm		$(6,5 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ mm

Tabelle 3.

(Zinkamalgame. Konzentration 0,3 Atomprozent. Temperatur 12° C.
Intensität des Streulichtes = 0,104.)

reines Hg	reines Hg	Amalgam statisch	Amalgam statisch	Amalgam dynamisch
1) 1,081	5) 1,080	2) 1,154	4) 1,193	3) 1,076
1,041	0,974	1,135	1,215	1,093
\bar{J} 0,986	0,996	1,196	1,176	1,014
0,993	1,037	1,213	1,238	1,023
\bar{J} 1,025	1,022	1,175	1,206	1,052
\bar{J} korr. 0,920		1,086		0,948
A		0,328 ± 0,03		0,475 ± 0,03
p $6,45 \times 10^{-4}$ mm		$(4,65 \pm 0,45) \times 10^{-4}$ mm		$(6,0 \pm 0,6) \times 10^{-4}$ mm

Tabelle 4.

(Quecksilber mit Benzophenonfilm. Temperatur 12° C.
Intensität des Streulichtes = 0,159.)

reines Hg	reines Hg	Hg mit Film statisch	Hg mit Film statisch	Hg mit Film dynamisch
1) 1,571	5) 1,508	2) 1,503	4) 1,537	3) 1,532
1,543	1,584	1,571	1,548	1,541
\bar{J} 1,592	1,571	1,594	1,506	1,567
1,531		1,543		1,514
\bar{J} 1,559	1,554	1,553	1,530	1,539
\bar{J} korr. 1,398		1,382		1,380
A		0,496 ± 0,01		0,497 ± 0,01
p $6,45 \times 10^{-4}$ mm		$(6,5 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ mm		$(6,5 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ mm