

Hartwig Möllencamp, Torsten Witteck***

OSZILLATIONSERSCHEINUNGEN AN EINER FLÜSSIGEN GALLIUMELEKTRODE

Das Phänomen des pulsierenden Quecksilberherzens ist seit etwa 200 Jahren bekannt. In einem kürzlich erschienenen Artikel konnten wir eine vollständige Erklärung dieses faszinierenden Phänomens liefern, in der wir uns ausschließlich auf das Phänomen der Elektrokapillarität stützen. Ausgehend von den Ergebnissen zum pulsierenden Quecksilberherz untersuchten wir das Galliumsystem. Es war anzunehmen, daß auch in diesem System sichtbare Oszillationen hervorgerufen werden können, deren ursächliches Zustandekommen ebenso mithilfe der Elektrokapillarität erklärt werden kann. Dennoch mußten die Oszillationsbedingungen gänzlich andere sein, da Gallium (und seine Verbindungen) andere elektrochemische Potentiale ausbildet als Quecksilber. Mit der Zugrundelegung der Theorie der Elektrokapillarität gelang es, die Bedingungen für das pulsierende Galliumherz unter verschiedenen Bedingungen zu finden und eine befriedigende Erklärung der Vorgänge mithilfe der Elektrokapillarität zu geben. Darüber hinaus fanden wir unerwartet eine völlig neue Oszillationsart, deren Zustandekommen keinerlei weitere Elektroden erfordert. Dieses eigenartige, vielleicht als „Eigenoszillation“ zu bezeichnende Phänomen, wird in naher Zukunft untersucht werden.

EINLEITUNG

In vorangegangenen Arbeiten [1, 2] haben wir gezeigt, daß die durch den Kontakt mit einer Eisennadel erzeugten Oszillationen eines Quecksilbertropfens, der mit einer Elektrolytlösung überschichtet ist, mit der Änderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers in Abhängigkeit von seinem Potential zu erklären sind. Gabriel Lippmann hatte diesen Zusammenhang bereits 1873 gefunden, und ihn, da er den Effekt in Kapillaren quantitativ erfassen konnte, Elektrokapillarität genannt. Abbildung. 1 zeigt die Elektrokapillaritätskurve schematisch.

* Johann Wolfgang Goethe-Universität, Institut für Didaktik der Chemie, FB Chemie, Marie Curie – Str. 11, 60439 Frankfurt am Main, Deutschland, e-mail: moellencamp@chemie.uni-frankfurt.de.

** Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg. Fachbereich 9 Chemie, Didaktik der Chemie, D-26111 Oldenburg, Carl-von-Ossietzky Straße 9–11, Deutschland e-mail: jansen@chemie.uni-oldenburg.de

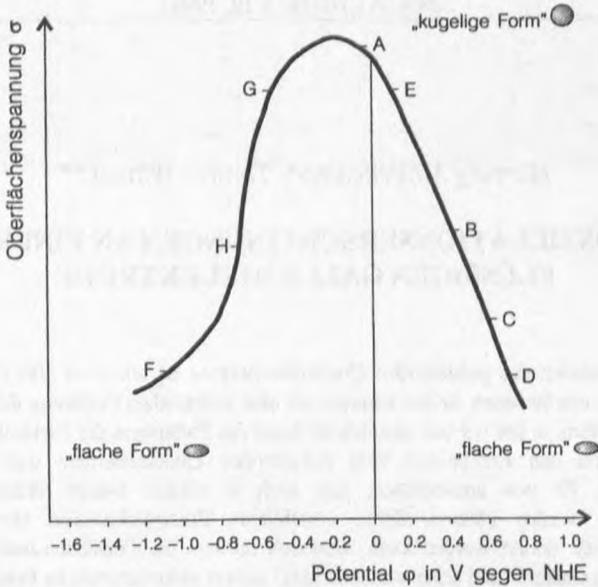


Abb. 1. Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Potential des Quecksilbers mit
 A – Kontaktabriß Quecksilber/Eisennadel unter H_2SO_4 ; B – erneuter Kontakt Eisennadel; C – Ohne Kontakt zur Nadel unter H_2SO_4 ; D – Ohne Kontakt, Lösung: H_2SO_4/H_2O_2 ; E – Ohne Kontakt, Lösung NaOH; F – Kontaktabriß inverses Herz; G – Kontaktmoment mit Aluminium, Lösung: NaOH, inverses Herz; H – Kontakt Zink, Lösung: H_2SO_4

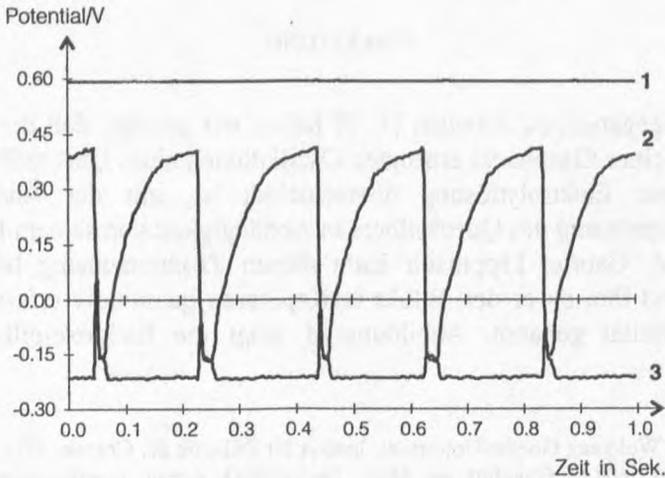


Abb. 2. Potential/Zeit-Kurve des pulsierenden Quecksilberherzens, mit 1 – Ruhepotential Quecksilber, 2 – Quecksilberpotential während der Oszillation, 3 – Eisenpotential während der Oszillation

Durch Berühren des flachen Quecksilbertropfens mit einer Eisennadel von der Seite her, lassen sich nun Oszillationen erzeugen (Abb. 2).

Dabei zeigt sich, daß das Ruhepotential des Quecksilbers zunächst bei ca. +0.600 V liegt. Bei diesem Potential ist der Tropfen nach der Elektrokapillaritätskurve relativ flach (Punkt C und D, Abb. 1). Beim Berühren mit der Eisennadel werden aufgrund der Reaktion



Elektronen auf das Quecksilber übertragen, die sein Potential auf etwa -0.150 V erniedrigen. Hier hat das Quecksilber nun die größte Oberflächenspannung, das heißt der Tropfen wird kugelig, und der Kontakt zur Eisennadel reißt ab. Die Elektronen fließen nun relativ langsam von der Quecksilberoberfläche auf das in der Lösung befindliche Oxidationsmittel. Das können Dichromat-Ionen, Wasserstoffperoxid-Moleküle, aber auch gelöster Sauerstoff sein. Das Potential des Quecksilbers steigt wieder an, der Tropfen wird flacher, bis er erneut in Kontakt zur Eisennadel kommt und die Vorgänge sich wiederholen. Eine Hautbildung von zum Beispiel Quecksilber(I)-sulfat bei der Verwendung von Kaliumdichromat ist auch in neuerer Zeit zur Erklärung der Oszillationen herangezogen worden [3, 4]. Dies ist aber für die Oszillationen keinesfalls ursächlich. Oszillationen können auch mit Wasserstoffperoxid und sogar mit gelöstem Sauerstoff erzeugt werden. Mit diesen Oxidationsmitteln treten keine Hautbildungen aus Quecksilberverbindungen auf. Hin und wieder wird auch die Bildung einer unsichtbaren Gashaut von Wasserstoff-Molekülen auf der Quecksilberoberfläche zur Erklärung der Oszillationen herangezogen. Zum einen steht dieser Erklärung die hohe Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber entgegen. Zum anderen lassen sich aber auch in neutraler Lösung Oszillationen am Quecksilber erzeugen, wie wir erst kürzlich zeigen konnten (Abb. 3). Nach der Nernstschen Theorie muß das Elektrodenpotential eines Metalls in neutraler Lösung niedriger als -0.413 V sein, damit sich überhaupt Wasserstoff abscheiden kann. Abbildung 3 zeigt jedoch, daß zu keiner Zeit des Oszillationsvorgangs das Potential kleiner als -0.080 V ist. Die Erklärung liegt auch hier in der Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Potential, wie sie die Elektrokapillaritätskurve wiedergibt. Am Quecksilber wird in der Lösung befindlicher Luftsauerstoff reduziert.

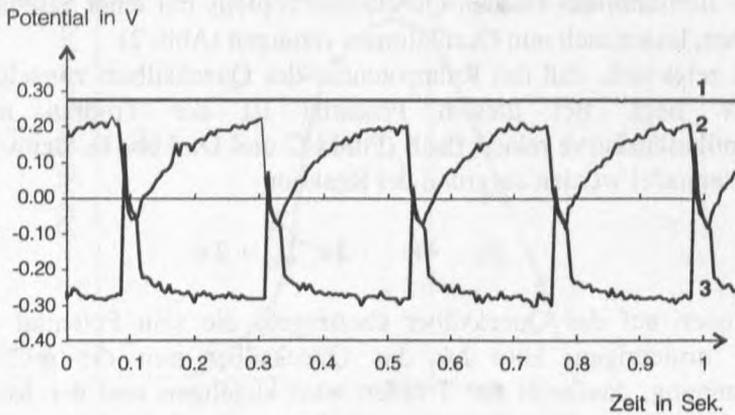


Abb. 3. Potential/Zeit-Verlauf der Oszillationen und Ruhepotential des Quecksilbers in neutraler Kaliumnitrat-Lösung, mit 1: Ruhepotential Quecksilber, 2: Quecksilberpotential während der Oszillation, 3: Eisenpotential während der Oszillation

EXPERIMENTELLES

1. Oszillationen des Galliums mit Schwefelsäure als Elektrolyt

Es liegt nahe anzunehmen, daß auch flüssiges Gallium unter Elektrolyten diese Abhängigkeit zwischen Potential und Oberflächenspannung zeigt und daß deshalb auch Oszillationen an flüssigem Gallium hervorgerufen werden können. Untersuchungen von A. Frumkin und A. Gorodetzkaja [5] zeigen, daß flüssiges Gallium, überschichtet mit Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, seine höchste Oberflächenspannung bei einem Potential von -0.550 V bis -0.600 V gegen NHE hat. Bei höheren wie niedrigeren Potentialen sinkt die Oberflächenspannung schnell ab (Abb.4).

Da am Gallium keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist, wird das Potential des Galliums im wesentlichen durch die Reaktionen



und



bestimmt. Durch die letzte Reaktion wird auch die deutliche pH-Abhängigkeit des Galliumpotentials erklärlich. Unter Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, konnten wir es zu -1.210 V bestimmen (Versuch 5).

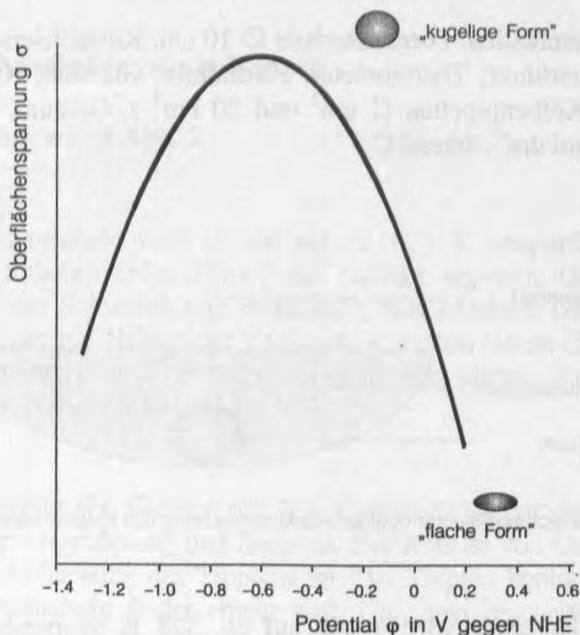
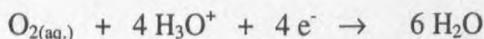


Abb. 4. Idealisierte Elektrokapillaritätskurve von Gallium unter Schwefelsäure nach [5]

Die Existenz einer wie beim Quecksilber ausgeprägten Elektrokapillaritätskurve läßt ähnliche Oszillationen wie beim Quecksilber erwarten. Da beim Ruhepotential des Galliums unter Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, von -0.510 V die Oberflächenspannung praktisch am höchsten, der Tropfen also die kugeligste Gestalt hat, sollte die Aufzwingung eines positiveren oder deutlich negativeren Potentials über einen Draht, der direkt von oben kommt, zu einer Abflachung des Tropfens und aufgrund von Folgereaktionen zu Oszillationen führen. Zunächst sollte untersucht werden, ob allein die Berührung mit einem Platindraht genügt, um Oszillationen hervorzurufen. Wie Versuch 1.2 zeigt, hat Platin in Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, ein Potential von $+0.110 \text{ V}$. Man kann annehmen, daß dieses Potential aufgrund der Reaktionen



und



zustande kommt.

Versuch 1.1. Qualitative Untersuchung zum Pulsierenden Gallium

Geräte und Chemikalien: Porzellanschale \varnothing 10 cm, Kristallisierschale \varnothing 25 cm, heizbarer Magnetrührer, Thermometer, Platindraht, Glasstab, Krokodilklemme, Stativmaterial, Kolbenpipetten (1 cm^3 und 20 cm^3), Gallium, Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, ätzend C

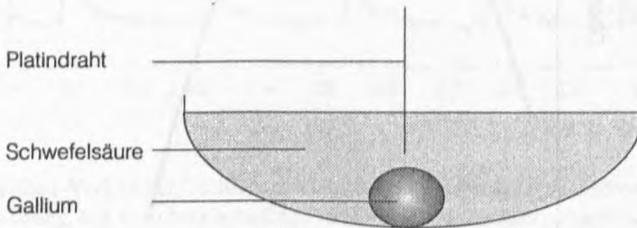


Abb. 5. Versuchsaufbau zur qualitativen Untersuchung des Pulsierenden Galliums

Durchführung.

Eine Porzellanschale wird in ein auf ca. 323 K temperiertes Wasserbad gestellt. In die Schale werden 1 bis 2 cm^3 Gallium gegeben. Das Gallium wird mit ca. 20 cm^3 der Schwefelsäure vollständig überschichtet. Dem Gallium wird ein Platindraht, der mit Hilfe einer Krokodilklemme an einem Glasstab befestigt ist, von oben soweit in das Gallium geführt, bis ein permanenter Kontakt vorhanden ist.

Beobachtung.

Gegenüber der Ausgangssituation, in der das flüssige Gallium in einer „kugelige Form“ vorliegt, hat das Gallium nach dem Kontakt eine Oberflächenvergrößerung erfahren und flacht ab. Nach dem der Platindraht aus dem Gallium herausgezogen wurde, nimmt der Tropfen wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

Versuch 1.2. Qualitative Untersuchung zur Oszillation des Pulsierenden Galliums.

Geräte und Chemikalien: wie in Versuch 1.1.

Versuchsaufbau: wie in Abb. 5.

Durchführung.

Eine Porzellanschale wird in ein auf ca. 323 K temperiertes Wasserbad gestellt. In die Schale werden 1 bis 2 cm³ Gallium gegeben. Das Gallium wird mit ca. 20 cm³ der Schwefelsäure vollständig überschichtet. Dem Gallium wird ein Platindraht, der mit Hilfe einer Krokodilklemme an einem Glasstab befestigt ist, von oben gerade soweit genähert, bis dieser den oberen Rand erreicht. Der Platindraht wird in dieser Stellung fixiert.

Beobachtung.

Bei dem Kontakt von Gallium mit dem Platindraht erfährt der Galliumtropfen eine Oberflächen-vergrößerung und flacht ab. Der Kontakt von Gallium und Platin reißt durch die Abflachung des Tropfens ab. Der Tropfen kontrahiert wieder, der Kontakt zum Platindraht findet erneut statt. Die oben beschriebenen Vorgänge wiederholen sich, und der Tropfen des flüssigen Galliums oszilliert. In den folgenden Versuchen sollen sowohl die Stromoszillationen und Spannungoszillationen als auch die Ruhepotentiale von Gallium und Platin mit Hilfe computerunterstützter Meßwerterfassung festgestellt werden.

Versuch 2. Potentialmessung am Pulsierenden Gallium während der Oszillation unter Schwefelsäure.

Geräte und Chemikalien.

Glasschale, Ø 10 cm, mit einem von unten eingeschmolzenen Platindraht, Kristallisierschale Ø 25 cm, Bechergläser (100 cm³) heizbarer Magnetrührer, Thermometer, Platindraht, Glasstab, Krokodilklemme, Stativmaterial, Kabel, Salzbrücken, Personal Computer (386 DX 25MHz) mit integriertem Analog/Digital-Wandler, Silber/Silberchlorid-Elektrode, Kolbenpipetten (1 cm³ und 20 cm³), Gallium, Schwefelsäure, [H₂SO₄] = 1.0 mol dm⁻³, ätzend C, Aluminiumblech, Natronlauge, [NaOH] = 0.1 mol dm⁻³, Kaliumchloridlösung, [KCl] = 1.0 mol dm⁻³, Kaliumnitratlösung, [KNO₃] = 1.0 mol dm⁻³.

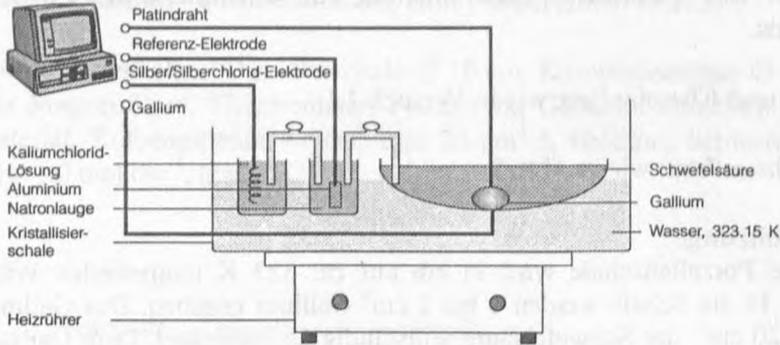


Abb. 6. Versuchsaufbau zur Potentialmessung am Pulsierenden Gallium während der Oszillation unter Schwefelsäure

Das Gallium befindet sich in einer Glasschale, in der ein Platindraht von unten eingeschmolzen worden ist. Dieser Platindraht dient dazu, das Potential des Galliums bestimmen zu können, da dieser nur Kontakt mit dem Metall hat und nicht mit dem Elektrolyten, mit dem das Gallium überschichtet worden ist. Die Potentialerfassung erfolgt über einen Personal Computer, in dem ein Analog/Digital-Wandler installiert ist. Die Software und der A/D-Wandler, die für die Messung verwendet werden, ermöglicht es, ca. 300 Daten pro Sekunde zu erfassen. Die Aufnahmen der Potentiale erfolgt mit dem Programm „Anates“ von Hartwig Möllencamp [1] und wird mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes ausgewertet.

Die integrierte A/D-Karte läßt nur zu, positive Spannungen in einem Bereich von 5 Volt zu messen. Daher ist es notwendig, in dem System eine Referenzelektrode zu verwenden, die während des gesamten Meßvorgangs den negativsten Pol darstellt. Bei den meisten Messungen ist die Halbzelle Aluminium in Natronlauge verwendet worden. Die Konstanz dieser Referenzelektrode wird mit Hilfe einer Silber/Silberchlorid-Elektrode in Kaliumchlorid-Lösung überprüft, deren Potential während der Messungen ebenfalls eingelesen wird.

Durchführung.

Die Glasschale wird in ein auf ca. 323 K temperiertes Wasserbad gestellt. In die Schale werden 0.5 cm^3 Gallium gegeben. Das Gallium wird mit ca. 20 cm^3 der Schwefelsäure vollständig überschichtet. Dem Gallium wird ein Platindraht von oben gerade so weit genähert, bis dieser den äußeren Rand erreicht. Der Platindraht wird in dieser Stellung fixiert und das Meßprogramm bei Einsetzen der Oszillationen gestartet.

Beobachtung.

Der Galliumtropfen oszilliert. Bei Kontakt von Gallium und Platindraht setzt am Platin eine Wasserstoffentwicklung ein. Am Gallium tritt infolge der Überspannung keine Wasserstoffentwicklung ein. In der kontaktfreien Phase ist am Platindraht keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten.

Bei Aufnahme des Ruhepotentials vor der Messung der Oszillation findet eine leichte Wasserstoffentwicklung am Gallium statt.

Auswertung.

Die aufgenommenen Daten werden mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms ausgewertet (Umrechnung der erfaßten Potentiale in NHE-Potentiale, graphische Auftragung gegen die Zeit).

In Abbildung 7 ist die Potential/Zeit-Kurve unter Schwefelsäure während der Oszillation dargestellt. Kurve 1 zeigt den Potentialverlauf am Platin, Kurve 2 den Potentialverlauf am Gallium. In Kurve 3 ist das Ruhepotential des Galliums aufgetragen, welches vor der Oszillation gemessen wurde. Das Gallium pulsiert mit einer Frequenz von ca. 16 Hertz.

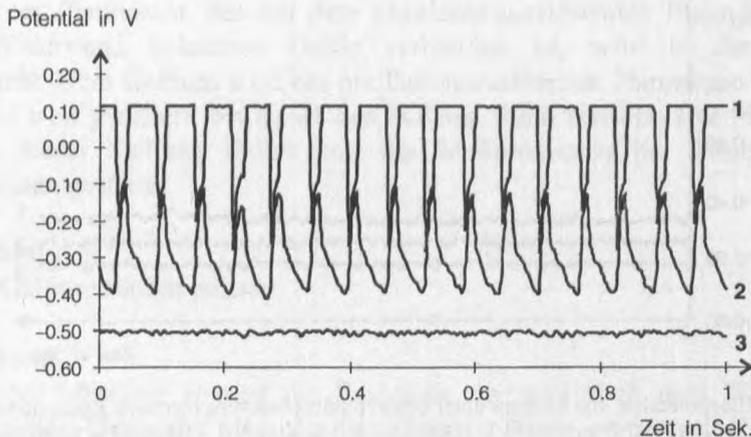


Abb. 7. Potential/Zeit-Kurve unter Schwefelsäure, $[H_2SO_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, während der Oszillation, 1 – Platinpotential während der Oszillation, 2 – Galliumpotential während der Oszillation, 3 – Galliumruhepotential

Versuch 3. Ruhepotentialmessung des Galliums unter Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen.

Geräte und Chemikalien: wie in Versuch 2, und zusätzlich: Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$, ätzend C

Durchführung.

Der Aufbau des Versuchs erfolgt analog Abbildung 6. Die Glasschale wird in ein auf ca. 323 K temperiertes Wasserbad gestellt. In die Schale werden 0.5 cm^3 Gallium gegeben. Das Gallium wird mit jeweils ca. 20 cm^3 der Schwefelsäure vollständig überschichtet. Das Meßprogramm wird gestartet. Beobachtung: Der Galliumtropfen liegt in der „kugeligen“ Form vor. Es findet eine leichte Wasserstoffentwicklung am Gallium statt. Auswertung: Die in der Messung digitalisierten Daten werden mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms ausgewertet. Die Potentiale werden auf NHE-Potentiale umgerechnet und gegen die Zeit in einer Kurve graphisch dargestellt.

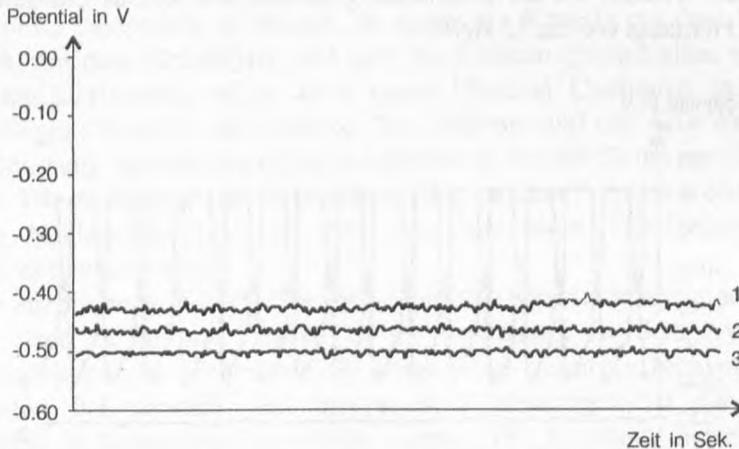


Abb. 8. Ruhepotentiale von Gallium unter Schwefelsäure mit verschiedenen Konzentrationen, mit 1 – $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, 2 – $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$, 3 – $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$

Unsere Untersuchungen zu den Ruhepotentialen des Galliums (überschichtet mit Schwefelsäure) zeigen, daß diese mit $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ bei -0.510 V , mit $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$ bei -0.470 V , mit $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$ bei -0.430 V liegen.

Versuch 4. Strommessung während der Oszillation unter Schwefelsäure.

Geräte und Chemikalien: wie in Versuch 2, zusätzlich: Meßwiderstand bekannter Größe

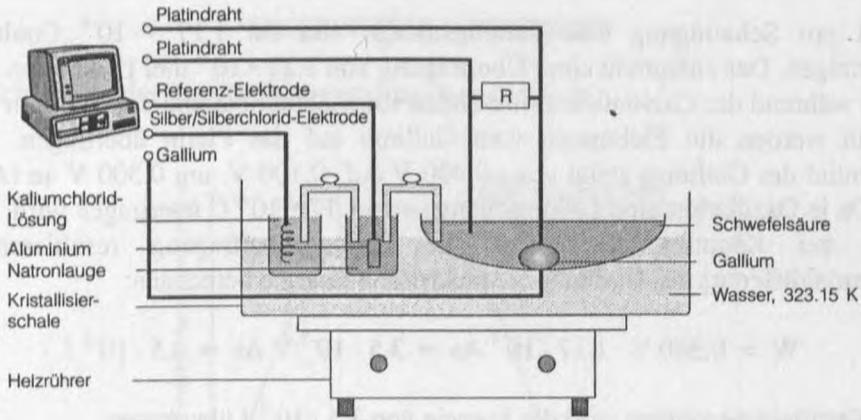


Abb. 9. Versuchsaufbau zur Strommessung während der Oszillation

Durchführung.

Eine Glasschale wird in ein auf ca. 323.15 K temperiertes Wasserbad gestellt. In die Schale werden 0.5 cm^3 Gallium gegeben. Das Gallium wird mit ca. 20 cm^3 Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, vollständig überschichtet. Ein zweiter Platindraht, der mit dem oszillationsauslösenden Platindraht über einen Widerstand bekannter Größe verbunden ist, wird in die Lösung eingebracht. Dem Gallium wird der oszillationsauslösende Platindraht von oben gerade so weit genähert, bis dieser den äußeren Rand erreicht. Der Platindraht wird in dieser Stellung fixiert und das Meßprogramm bei Einsetzen der Oszillationen gestartet.

Beobachtung.

Der Galliumtropfen pulsiert.

Auswertung.

Bei der Messung werden die Potentiale vor und nach dem Widerstand aufgenommen. Die in der Messung digitalisierten Daten werden mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms ausgewertet. Da die Größe des verwendeten Widerstands bekannt ist, läßt sich aus der Differenz des Potentials vor und des Potentials nach dem Widerstand der während der Oszillation fließende Strom berechnen. Aus der Kenntnis des pro Zeiteinheit geflossenen Stromes läßt sich durch Integration und Summation die übertragene Ladungsmenge bestimmen. Die aus der Messung errechneten Kurven der Ladungsmenge und der Stromstärke sind in Abbildung 10 dargestellt. In Kurve 2 ist die bei der Oszillation übertragene Ladungsmenge aufgetragen. Die übertragene Ladungsmenge liegt in dem Zeitraum von einer Sekunde bei ca. $1.28 \cdot 10^{-3}$ Coulomb. Da die Oszillation des Galliums eine Frequenz von 11 Hz aufweist,

wird pro Schwingung eine Ladungsmenge von ca. $1.17 \cdot 10^{-4}$ Coulomb übertragen. Das entspricht einer Übertragung von $1.21 \cdot 10^{-9}$ mol Elektronen. Bei dem während der Oszillation auftretenden Kurzschlußpotential von Gallium und Platin werden die Elektronen vom Gallium auf das Platin übertragen. Das Potential des Galliums steigt von -0.400 V auf -0.100 V, um 0.300 V an (Abb. 7). Da je Oszillation eine Ladungsmenge von $1.17 \cdot 10^{-4}$ C übertragen wird, läßt sich bei Kenntnis der durch die Ladungsübertragung resultierenden Potentialdifferenz des Galliums die elektrische Energie berechnen:

$$W = 0.300 \text{ V} \cdot 1.17 \cdot 10^{-4} \text{ As} = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ V As} = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ J}$$

Pro Oszillationsvorgang wird die Energie von $3.5 \cdot 10^{-5}$ J übertragen.

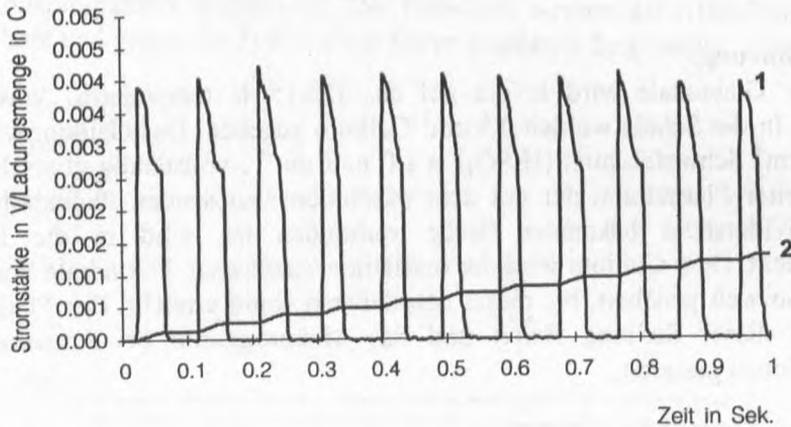


Abb. 10. Stromstärke/Zeit-Kurve mit; 1 – Stromstärke während der Oszillation, 2 – übertragene Ladungsmenge (summiert)

Bei einer Vergrößerung der Oberfläche unter Abnahme der Grenzflächenspannung wird Arbeit geleistet. Für die Vergrößerung der Oberfläche um 1 cm^2 ist eine Arbeit von $6.0 \cdot 10^{-5}$ J notwendig [6]. Da bei den Versuchen etwa 0.5 cm^3 Gallium eingesetzt wurden und der Tropfen beim Ruhepotential etwa kugelig war, so berechnet sich nach $V = 4/3 \pi r^3$ der Radius $r = \text{ca. } 0.5 \text{ cm}$. Die Oberfläche der Galliumkugel $O = 4 \pi r^2$ beträgt demnach ca. 3.14 cm^2 . Bei einer Oberflächenvergrößerung um 1 cm^2 muß eine Arbeit von $6.0 \cdot 10^{-5}$ J geleistet werden. Je Schwingung wurden jedoch $3.5 \cdot 10^{-5}$ J übertragen. Hieraus kann geschlossen werden, daß sich die Oberfläche um ca. 0.6 cm^2 vergrößert. Wie beim Quecksilber können die Oszillationen des Galliums unter Schwefelsäure allein mit Hilfe der Elektrokapillaritätskurve erklärt werden. Die Bildung eines passivierenden Galliumoxids (Ga_2O_3) ist nach Popova *et al* [7] ohne zusätzliche Oxidationsmittel nur zwischen pH 3 und pH 11 möglich.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Erklärung der Oszillationsvorgänge am Gallium

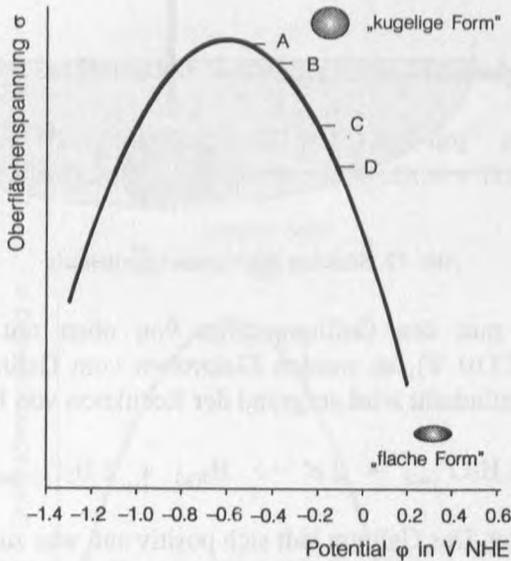
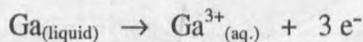


Abb. 11. Idealisierte Elektrokapillaritätskurve von Gallium unter Schwefelsäure, mit A – Ruhepotential Gallium, B – Potential Gallium kurz vor Kontakt zum Platindraht, C – Kontaktpotential Gallium/Platin, D – Kontaktverlust Gallium/Platindraht

Betrachtet man die Elektrokapillaritätskurve (Abbildung 11), so ist das freie Korrosionspotential des flüssigen Galliums unter Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, mit -0.510 V (Punkt A in Abbildung 11) etwa gleich dem Nullladungspotential mit -0.550 V bis -0.600 V , wo das Gallium die Form einer Kugel einnimmt. In diesem Zustand ist die Helmholtzschicht am geringsten ausgebildet (Abbildung 12). Die Stoffumsätze



beziehungweise am Gallium



sind nur geringfügig. Eine Entladung von $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq.})}$ -Ionen findet nicht statt.

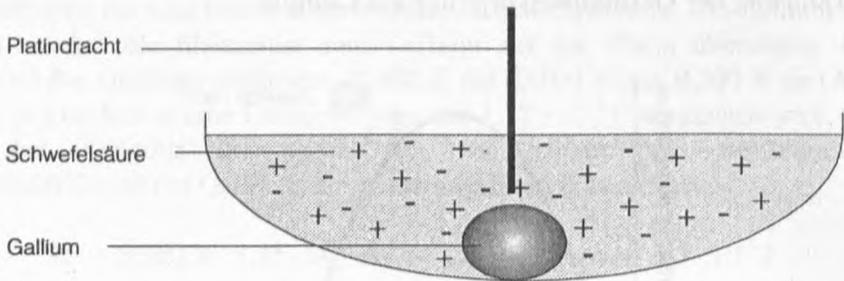
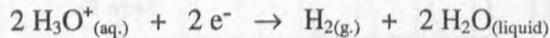


Abb. 12. Situation des Nullladungspotentials

Berührt man nun den Galliumtropfen von oben mit dem Platindracht (Ruhepotential +0.110 V), so werden Elektronen vom Gallium auf das Platin übertragen. Am Platindracht wird aufgrund der Reduktion von H_3O^+ -Ionen nach;



Wasserstoff gebildet. Das Gallium lädt sich positiv auf, was zu einem Potential von ca. - 0,150 V führt (Punkt C in Abbildung 11). Die Oberflächenspannung ist aufgrund der jetzt ausgeprägten Helmholtzschicht sehr viel geringer, der Tropfen liegt in der flachen Form vor und der Kontakt zum Platindracht reißt ab (Abbildung 13).

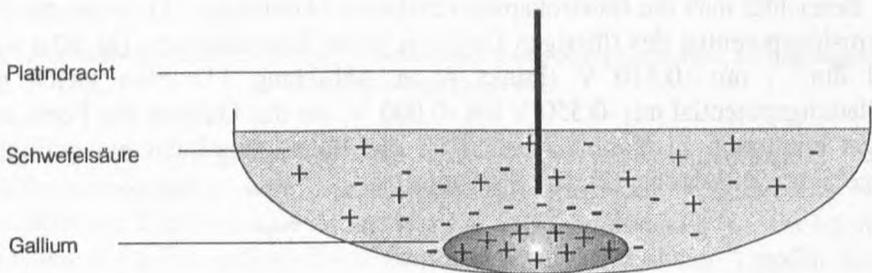
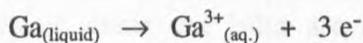


Abb. 13. Situation nach Kontakt zum Platindracht und erfolgtem Kontaktabriß

Durch die Auflösung von Gallium nach:



wird das Elektronendefizit erst schnell bei negativen Potentialen langsamer ausgeglichen. Dabei fällt das Potential schließlich bis auf -0.400 V ab.

Die Gestalt des Tropfens nähert sich wieder der Kugelform (Punkt B in Abb. 4), der Kontakt zum Platindraht wird wieder hergestellt und die Vorgänge wiederholen sich.

2. Oszillationen des Galliums mit Natronlauge als Elektrolyt.

Verwendet man Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 1.0\text{ mol dm}^{-3}$, als Elektrolyten, so verschiebt sich die Elektrokapillaritätskurve zu negativeren Potentialen.

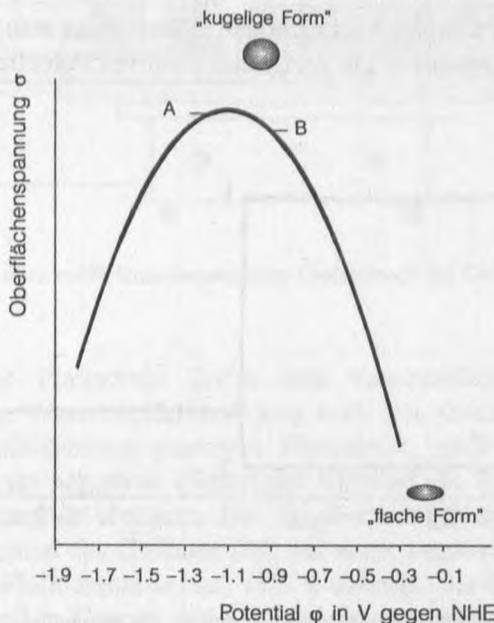


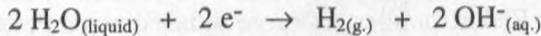
Abb. 14. Idealisierter Verlauf der Elektrokapillaritätskurve unter Natronlauge, mit A – Ruhepotential Gallium, B – Kontaktpotential Gallium/Platin

Das Nullladungspotential mit der höchsten Oberflächenspannung des Galliums liegt hier bei etwa -1.100 V . Das Ruhepotential des Galliums unter Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 1.0\text{ mol dm}^{-3}$, liegt mit -1.210 V nicht weit davon entfernt (Punkt A in Abb. 14). Bringt man nun den kugeligen Galliumtropfen mit dem Platindraht, dessen Potential hier bei ca. $+0.250\text{ V}$ liegt, von oben in Kontakt, so sollten ohne weiteres Oszillationen zu erzeugen sein. Dies ist aber nicht der Fall, wie Abb. 15 zeigt. Das Potential des Platins wird beim Kontakt auf das sehr negative gemeinsame Potential von ca. -0.900 V abgesenkt (Punkt B in Abb. 14). Wegen der nur geringen Veränderung der Oberflächenspannung sind

Oszillationen nicht möglich. Am Platindraht ist eine Wasserstoffentwicklung zu beobachten, doch zeigt das sehr negative Kontaktpotential, daß die Elektronen am Platin nicht schnell genug abgeführt werden. Folgende Reaktionen lassen sich formulieren:



am Platin:



Oszillationen sollten sich nun aber erzeugen lassen, wenn man dem Platindraht mittels einer Spannungsquelle ein geeignetes positives Potential aufprägt.

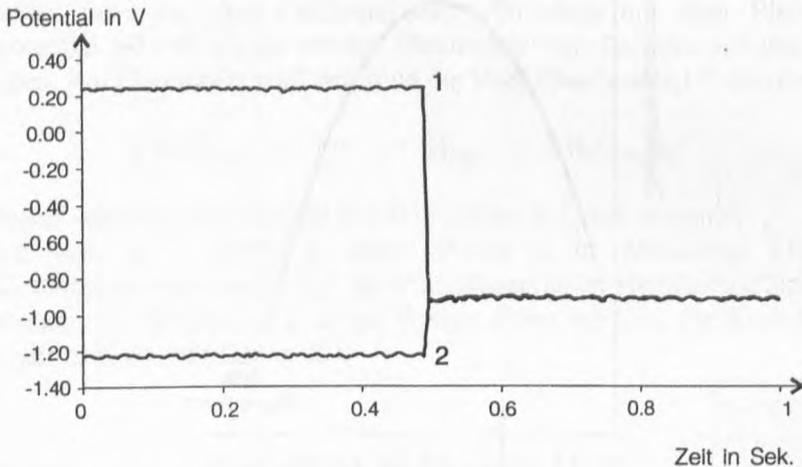


Abb. 15. Potential/Zeit-Kurve unter Natronlauge, mit 1 – Platinpotential, 2 – Galliumpotential

Versuch 5. Oszillationen des Galliums unter Natronlauge.

Geräte und Chemikalien: wie in Versuch 2, zusätzlich: geregelte Spannungsquelle, Natronlauge, $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

Versuchsaufbau: siehe Abb. 16

Durchführung.

Eine Glasschale wird in ein auf ca. 323 K temperiertes Wasserbad gestellt. In die Schale werden 0.5 cm^3 Gallium gegeben. Das Gallium wird mit ca. 20 cm^3 der Natronlauge vollständig überschichtet. Dem Gallium wird ein Platindraht, dem mit Hilfe einer Spannungsquelle ein positives Potential aufgezwungen wird,

von oben gerade so weit genähert, bis dieser den äußeren Rand erreicht. Der Platindraht wird in dieser Stellung fixiert und das Meßprogramm bei Einsetzen der Oszillation gestartet.

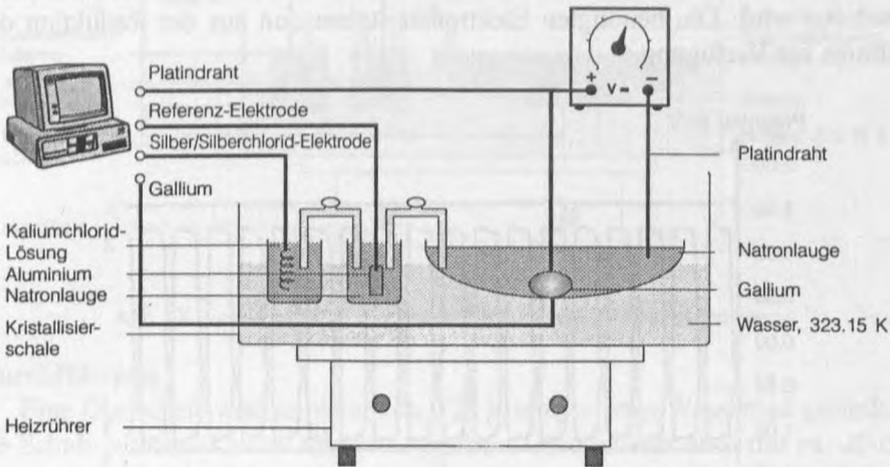


Abb. 16. Versuchsaufbau zur Potentialmessung der Oszillationen des Galliums unter Natronlauge

Beobachtung.

Am positiven Platindraht findet eine Sauerstoffentwicklung und am negativen Pol eine Wasserstoffentwicklung statt. Bei Kontakt des Galliums mit dem oszillationsauslösenden positiven Platindraht, erhöht sich die Wasserstoffentwicklung am negativen Platindraht während die Sauerstoffentwicklung am positiven Platindraht abnimmt. Der Tropfen wird flacher, und der Kontakt reißt ab. Das Potential des Galliums fällt auf einen negativen Wert ab, während das Potential des Platindrahts auf ca. +1.3 V ansteigt. Der Galliumtropfen erhält wieder seine kugelige Gestalt, der Kontakt zur positiven Platinelektrode wird wieder hergestellt und der Vorgang beginnt aufs Neue (Abb. 17). Ohne Kontakt mit dem Gallium laufen an den Platinelektroden folgende Reaktionen ab:

am positiver Platindraht:



am negativer Platindraht:



Beim Kontakt mit des positiven Platindrahtes mit dem Gallium läßt sich die folgende Reaktion formulieren:



Es wird verständlich, warum die Sauerstoffentwicklung am positiven Platindraht schwächer wird: Die benötigten Elektronen stehen nun aus der Reduktion des Galliums zur Verfügung.

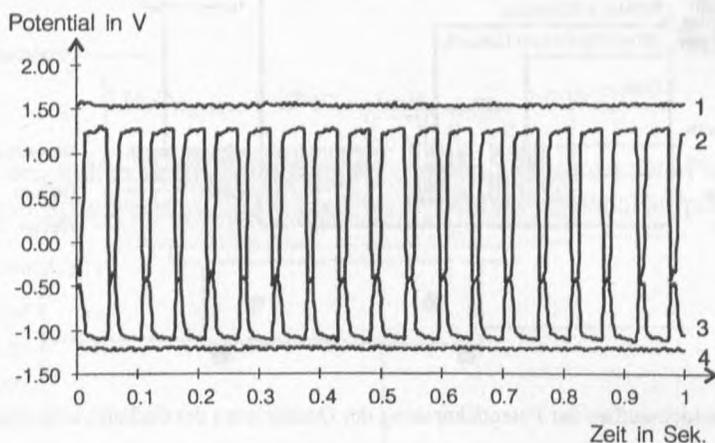


Abb. 17. Potential/Zeit-Kurve unter Natronlauge, mit 1 – Ruhepotential Platin, 2 – Platinpotential während der Oszillation, 3 – Galliumpotential während der Oszillation, 4 – Ruhepotential Gallium

Ausblick.

Fügt man der Schwefelsäure, die das flüssige Gallium überdeckt, ein starkes Oxidationsmittel zu, zum Beispiel Kaliumdichromat, so kann man Oszillationen erzeugen, ohne eine weitere Elektrode zu verwenden.

In diesem Falle kann man von Eigenoszillationen sprechen.

Versuch 6. Eigenoszillationen des Galliums

Geräte und Chemikalien: wie in Versuch 2, und zusätzlich: Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$, ätzend C, Kaliumdichromat, $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, giftig T,

Versuchsaufbau: wie am Abb. 18

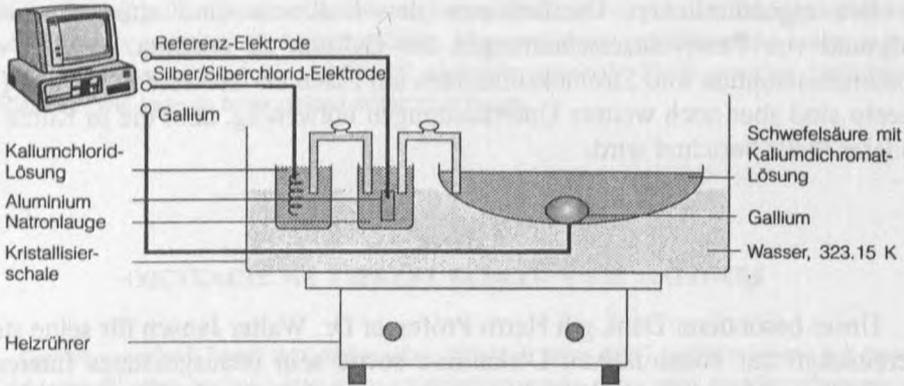


Abb. 18. Versuchsaufbau zur Potentialmessung der Eigenoszillationen

Durchführung.

Eine Glasschale wird in ein auf ca. 323 K temperiertes Wasserbad gestellt. In die Schale werden 0.5 cm^3 Gallium gegeben. Das Gallium wird mit ca. 20 cm^3 Schwefelsäure, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$, vollständig überschichtet. Der Lösung wird zusätzlich 3 cm^3 der Kaliumdichromat-Lösung zugesetzt. Das Meßprogramm wird gestartet.

Beobachtung.

Das flüssige Gallium pulsiert. Wenn das Gallium in der „kugeligen“ Form vorliegt ist eine Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Weiterhin ist nach einiger Zeit eine Farbänderung zu beobachten: Durch Reduktion von Dichromat-Ionen zu Chrom-III-Ionen ändert sich die Farbe der Lösung von gelb ins grünliche.

Die Computergraphik der Eigenoszillationen des Galliums ist in Abb. 19 dargestellt.

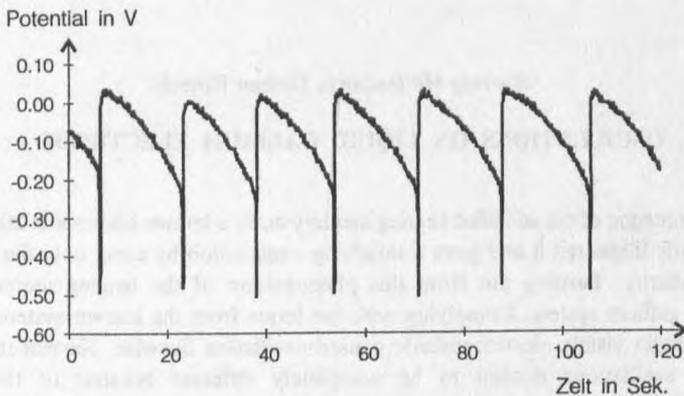


Abb. 19. Potential/Zeit-Kurve der Eigenoszillationen des Galliums

Die eigentümlichen Oszillationen des Galliums sind möglicherweise aufgrund von Passivitätserscheinungen am Gallium zu erklären, ähnlich wie Potentialoszillation und Stromoszillationen am Eisen erklärt werden können [8]. Hierzu sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig, über die in Kürze an anderer Stelle berichtet wird.

DANK

Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Walter Jansen für seine stete Bereitschaft zur konstruktiven Diskussion sowie sein unausgesetztes Interesse am Fortgang der Arbeit. Weiterhin danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- [1] H. Möllencamp, B. Flintjer, W. Jansen, *CHEMKON*, **3**, 117 (1994)
- [2] H. Möllencamp, B. Flintjer, W. Jansen, *Acta Univ. Lodz., Folia Chimica*, **11**, 25 (1995)
- [3] S.-W. Lin, J. Keizer, P. A. Rock, H. Stenschke, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **71(11)**, 4477 (1974)
- [4] J. Keizer, P. A. Rock, S.-W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5637 (1979)
- [5] A. Frumkin, A. Gorodetskaja, *Z. Phys. Chem., A* **136**, 215 (1928)
- [6] R. Brdicka, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1982)
- [7] T. I. Popova, A. Bagotskaya, E. D. Moorhead, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Gallium*, Vol. VIII, Marcel Dekker Inc., New York (1978)
- [8] M. Oetken, C. Röttgen, M. Ducci, *CHEMKON*, **1**, 24 (1997)

Hartwig Möllencamp, Torsten Witteck

OSCILLATIONS ON LIQUID GALLIUM ELECTRODE

The phenomenon of the so-called beating mercury heart is known since about 200 years.

We recently inspected it and gave a satisfying explanation by using only the phenomenon of electrocapillarity. Turning out from this phenomenon of the beating mercury heart we examined the gallium system. Complying with the terms from the known system it was to be expected to obtain visible electrocapillarity caused oscillation likewise. Nevertheless the terms of obtaining oscillations needed to be completely different because of the rearranged electrochemical potential from gallium compared to the electrochemical potential from mercury. Applying the base of electrocapillarity it succeeded to find out the terms of oscillation

from the beating gallium heart under various preconditions and to give a satisfying explanation by using the phenomenon of electrocapillarity. Moreover there was discovered a new sort of oscillation without use of any additional electrode material. These peculiar "self-driven oscillations" will have to be examined in the near future.

Hartwig Möllencamp, Torsten Witteck

OSCYLACJE NA CIEKŁEJ ELEKTRODZIE GALOWEJ

Zjawisko oscylacji kropli rtęci znane jako „bijącego serce rtęci” zaobserwowano już prawie 200 lat temu. W pracy podjęto udaną próbę scharakteryzowania, w podobny sposób zachowania się ciekłego galu w wodnych roztworach różnych elektrolitów o różnych stężeniach. W układzie pomiarowym zastosowano elektrodę platynową jako elektrodę polaryzującą, natomiast jako elektrody pomocnicze stosowano aluminium, platynę lub czerń platynową. Krzywe polaryzacyjne analizowano za pomocą odpowiednio zaprogramowanego komputera. Krzywa elektrokapilarna, wykazuje maksimum w potencjale ładunku zerowego, a określonym wartościom potencjałów polaryzacji towarzyszą oscylacje potencjału elektrody galowej, w dużym stopniu analogiczne do znanych oscylacji kropli rtęci. Oscylacje kropli galowej wykazują większą częstotliwość w porównaniu z rtęcią, a towarzyszący im tzw. potencjał ciszy jest zbliżony do potencjału ładunku zerowego galu. Zjawisko to zostało wytłumaczone zróżnicowaną gęstością ładunku wewnątrz elektrody i w otaczającym ją elektrolicie. Powoduje to cykliczne ładowanie-rozładowanie tak wytworzonego kondensatora kulistego, co uwidocznione jest w cyklicznych impulsach potencjałowych, których kształt zależy od rodzaju i stężenia elektrolitu.